

**Univerzita Karlova v Praze**

**Přírodovědecká fakulta**

Studijní program: Organická chemie



**Mgr. Lucie Jašíková**

Výzkum reakcí katalyzovaných zlatem

Research of gold catalyzed reactions

Disertační práce

Školitelka: Prof. Mgr. Jana Roithová, Ph.D.

Praha, 2016





# Prohlášení

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze, 28. 2. 2016

Podpis:



# Poděkování

Nejdříve bych ráda poděkovala své školitelce Prof. Mgr. Janě Roithové, Ph.D. za velice zajímavé téma, za všestrannou pomoc a mnoho cenných rad a konzultací.

Dále bych chtěla poděkovat RNDr. Simoně Hybelbauerové, Ph.D. za měření některých nukleárně magnetických rezonančních spekter, Philippe Maitremu a Vincentu Steinmetzu za pomoc a asistenci při měření infračervených multifotonových disociačních spekter v laboratoři CLIO. Také bych chtěla poděkovat všem mým kolegům za cenné rady a příjemnou atmosféru.

Velký dík patří mému manželovi za vytvoření vynikajícího zázemí a ideálních podmínek ke studiu a vypracování této práce.

Za finanční podporu děkuji:

- Grantové agentuře České republiky (207/11/0338, 14-20077S)
- Evropské výzkumné radě (StG ISORI)



# Abstrakt

V předkládané disertační práci se zabývám výzkumem reakcí katalyzovaných zlatem. Jako hlavní experimentální metodu jsem použila hmotnostní spektrometrii spojenou s elektrosprejovou ionizací. Abych získala ucelený pohled do studované problematiky, použila jsem také infračervenou multifotonovou disociační spektroskopii, spektroskopii nukleární magnetické rezonance a kvantově chemické výpočty. V první části disertační práce jsem se zaměřila na studium interakce zlatného kationtu s nenasycenými uhlovodíky. Ve druhé části jsem studovala afinitu zlatného nebo stříbrného kationtu k zlatným acetylidům. V poslední části disertační práce jsem zkoumala mechanismus adice methanolu na alkyny katalyzované zlatem. Zjistila jsem, že se zlatný kationt silněji váže k zlatným acetylidům než k neaktivovaným trojným CC vazbám. Ukázala jsem, že komplexy obsahující dvě zlata představují klíčové intermediáty v mechanismu adice methanolu na alkyny a že ligand vázaný na atom zlata hraje zásadní roli v určení mechanismu.

The main focus of the current dissertation thesis is research of gold catalyzed reactions. I was using mass spectrometry as the primary research technique. I complemented the results with infrared multiphoton dissociation spectroscopy, nuclear magnetic resonance spectroscopy and quantum chemical calculations. I have investigated the interaction of the gold(I) cation with unsaturated hydrocarbons in the first part of my thesis. Secondly, I have studied gold(I) or silver(I) affinity to gold acetylides. In the last part, I have investigated the reaction mechanism of a gold mediated addition of methanol to alkynes. I found out that the gold(I) cation interacts stronger with gold acetylides than with nonactivated triple CC bonds. I showed that the complexes containing two gold atoms represent the key intermediates in the mechanism of addition of methanol to alkynes and that the ligand on the gold catalyst plays a fundamental role in the determination of the mechanism.



# Seznam zkratek

BDE	vazebná energie (binding energy)
BSSE	superpoziční chyba báze (basis set superposition error)
CID	disociace vyvolaná srážkou (collision induced dissociation)
Cy	cyklohexan
DFT	teorie funkcionálu hustoty (density functional theory)
ESI	elektrosprejová ionizace
FEL	laser na volných elektronech (free electron laser)
IČMFD	infračervená multifotonová disociace
IPr	1,3-bis(2,6-diisopropylfenyl)imidazol-2-yliden
NBD	norbornadien
NHC	<i>N</i> -heterocyklický karben
NMR	nukleární magnetická rezonance
MS	hmotnostní spektrometrie
L-CID	disociace ligandu vyvolaná srážkou (ligand collision-induced dissociation)
PCM	polarized continuum model
SP	single point
<i>t</i> -Bu	<i>tert</i> -butyl
TsOH	<i>p</i> -toluensulfonová kyselina





# Cíle práce

- určit vazebné energie mezi nenasycenými uhlovodíky a  $\text{Au(PMe}_3\text{)}^+$
- určit strukturu zlatných acetylidů se zlatným nebo stříbrným kationtem a vazebné energie pro ztrátu  $\text{Au(PMe}_3\text{)}^+$ ,  $\text{Au(PMe}_3\text{)}_2^+$  nebo  $\text{Ag(PMe}_3\text{)}^+$
- studovat mechanismus adice nukleofilů na alkyny katalyzované zlatem



# Obsah

<b>Prohlášení</b>	<b>i</b>
<b>Poděkování</b>	<b>iii</b>
<b>Abstrakt</b>	<b>v</b>
<b>Seznam zkratk</b>	<b>vii</b>
<b>Cíle práce</b>	<b>ix</b>
<b>1 Úvod</b>	<b>1</b>
1.1 Využití hmotnostní spektrometrie při studiu různých reakcí . . . . .	1
1.2 Interakce zlatných komplexů s nenasycenými uhlovodíky . . . . .	3
1.2.1 $\pi$ -alkenové komplexy zlata . . . . .	3
1.2.2 $\pi$ -alkynové komplexy zlata . . . . .	7
1.2.3 $\pi$ -1,3-dienové komplexy zlata . . . . .	9
1.2.4 $\pi$ -allenové a $\pi$ -arenové komplexy zlata . . . . .	11
1.3 Dinukleární komplexy zlata . . . . .	13
1.3.1 $\sigma, \pi$ -dikoordinované acetylidy . . . . .	15
1.3.2 <i>Gem</i> -diaurované vinyl nebo aryl komplexy . . . . .	16
1.3.3 $\sigma, \pi$ -dikoordinované acetylidy a <i>gem</i> -diaurované komplexy v reakcích diyků . . . . .	17
1.4 Adice nukleofilů na alkyny katalyzovaná zlatem . . . . .	19
1.4.1 Mechanismus adice alkoholů na alkyny katalyzované zlatem .	20
<b>2 Metody</b>	<b>25</b>
2.1 Experimentální metody . . . . .	25
2.1.1 Hmotnostní spektrometrie . . . . .	25
2.1.1.1 Disociace ligandu vyvolaná srážkou . . . . .	27

2.1.1.2	Zpožděné značení reaktantu . . . . .	27
2.1.2	Infračervená multifotonová disociační spektroskopie . . . . .	30
2.1.3	Nukleární magnetická rezonanční spektroskopie . . . . .	31
2.2	Teoretické metody . . . . .	31
2.2.1	Kvantově chemické výpočty . . . . .	31
<b>3</b>	<b>Interakce zlatného kationtu <math>\text{Au}(\text{PMe}_3)^+</math> s nenasycenými uhlovodíky</b>	<b>33</b>
3.1	Experimentální výsledky . . . . .	33
3.2	Teoretické výsledky . . . . .	40
3.3	Diskuze . . . . .	42
3.4	Souhrn . . . . .	47
<b>4</b>	<b>Interakce zlatných acetylidů se zlatným nebo stříbrným kationtem</b>	<b>49</b>
4.1	Experimentální výsledky . . . . .	49
4.1.1	Hmotnostní spektrometrie . . . . .	49
4.1.2	Infračervená multifotonová disociační spektroskopie . . . . .	54
4.2	Teoretické výsledky . . . . .	56
4.3	Diskuze . . . . .	59
4.4	Souhrn . . . . .	66
<b>5</b>	<b>Mechanismus adice nukleofilů na alkyny katalyzované zlatem</b>	<b>67</b>
5.1	Experimentální výsledky . . . . .	67
5.1.1	Hmotnostní spektrometrie . . . . .	68
5.1.2	Nukleární magnetická rezonanční spektroskopie . . . . .	83
5.2	Teoretické výpočty . . . . .	88
5.3	Diskuze . . . . .	91
5.4	Souhrn . . . . .	96
<b>6</b>	<b>Závěr</b>	<b>99</b>
	<b>Literatura</b>	<b>100</b>
	<b>Příloha</b>	<b>119</b>

# Kapitola 1

## Úvod

V rámci předkládané disertační práce se zabývám výzkumem reakcí katalyzovaných zlatem. Jako hlavní experimentální metodu jsem použila hmotnostní spektrometrii, proto se v první části této kapitoly věnuji tomu, jak se dá využít hmotnostní spektrometrie při studiu různých reakcí. V další kapitole rozebírám interakce zlatných komplexů s nenasycenými uhlovodíky. Je všeobecně přijímáno, že právě  $\pi$ -aktivace násobných CC vazeb zlatem je prvním krokem v mechanismu mnoha reakcí katalyzovaných tímto kovem. Nicméně ucelená studie, kde by se porovnávaly vazebné energie pro substráty s aromatickým kruhem, dvojnou či trojnou CC vazbou, či substráty obsahující více dvojných vazeb, zde chyběla. Proto mým cílem bylo určit vazebné energie mezi zlatným kationtem a různými nenasycenými uhlovodíky. Další kapitola pojednává o dinukleárních komplexech zlata, které také mohou být součástí mechanismu zlatem katalyzovaných reakcí. Mým cílem bylo určit, jak silně se váže zlatný kation k acetylidům zlata a výsledné vazebné energie porovnat s vazebnými energiemi mezi zlatným kationtem a neaktivovanými CC vazbami. Poslední kapitola se věnuje adici nukleofilů na trojné vazby. Mechanismus této reakce je předmětem velké diskuze, jak popíšu níže. Mým cílem bylo ukázat, jak spojení hmotnostní spektrometrie s nukleární magnetickou rezonanční spektroskopií a teoretickými výpočty může být cenným nástrojem pro získání užitečných poznatků o mechanismu adice nukleofilů na alkyny.

### 1.1 Využití hmotnostní spektrometrie při studiu různých reakcí

Zkoumání reakčních mechanismů představuje důležitou součást výzkumu většiny reakcí. Pokud je mechanismus reakce znám, otevírá to možnost pro zvýšení výtěžku re-

akce nebo redukci nežádoucích produktů. Tradičně se studium reakčních mechanismů v roztoku provádí pomocí nukleární magnetické rezonance (NMR) spektroskopie, infračervené spektroskopie, rentgenové strukturní analýzy nebo pomocí kinetických studií. Nevýhodou těchto metod je nutnost získat případný intermediát ve větším množství, což není vždy proveditelné. Nicméně v poslední době se ukazuje, že hmotnostní spektrometrie s elektrosprejovou ionizací (ESI-MS) představuje další významnou metodu pro zkoumání reakčních mechanismů. Tato metoda se řadí mezi tzv. měkké ionizační techniky pro přenos iontů z kapalné do plynné fáze.<sup>1,2</sup> Díky použití této techniky, která většinou nezpůsobuje samovolnou fragmentaci iontů, je možné studovat i nabitě nekovalentně vázané organokovové komplexy.<sup>3</sup>

Dnes ESI-MS představuje standardní nástroj pro zkoumání mechanismů reakcí, které jsou převážně katalyzovány tranzitními kovy.<sup>4–10</sup> Největší výhodou ESI-MS je její citlivost a také rychlost detekce iontů z reakční směsi. Díky tomu můžeme sledovat případné intermediáty i ve velmi malé koncentraci, nebo dokonce i pokud se jedná o velmi nestabilní částice. Jedním z průkopníků použití ESI-MS pro studium reakčních intermediátů je Chen a spolupracovníci, kteří studovali např. polymerizační metatézi spojenou s otevíráním kruhu norbornenu katalyzovanou rutheniovým katalyzátorem,<sup>11</sup> hydrogenaci katalyzovanou rhodiem,<sup>12</sup> iridiem<sup>13</sup> nebo rutheniem,<sup>14</sup> C-H aktivaci katalyzovanou iridiem<sup>15,16</sup> nebo platinou,<sup>17–19</sup> metatézi olefinů,<sup>20–24</sup> Ziegler-Natta polymerizaci s použitím zirkonia,<sup>25</sup> olefinaci aldehydů s použitím rhenia<sup>26</sup> nebo polymerizaci ethenu katalyzovanou paladiem.<sup>27,28</sup> Jiní využívají ESI-MS při studiu reakcí jako je Heckova,<sup>29–35</sup> Suzukiho,<sup>36–39</sup> Negishiho<sup>40</sup> nebo Stilleho,<sup>41</sup> Pauson-Khandova,<sup>42–44</sup> dále reakce katalyzované komplexy paladia,<sup>45–48</sup> mědi,<sup>49–54</sup> iridia,<sup>55,56</sup> niklu,<sup>57,58</sup> rhodia,<sup>59,60</sup> kobaltu,<sup>61,62</sup> ruthenia,<sup>63–65</sup> molybdenu,<sup>66</sup> zirkonia,<sup>67</sup> manganu<sup>68</sup> a zlata.<sup>69–71</sup> Dokonce i organokovové sloučeniny, jako jsou organokupráty, senzitivní vůči vzduchu a hydrolýze, mohou být studovány pomocí ESI-MS.<sup>72–74</sup> Byla vyvinuta i speciální technika pro transport senzitivních sloučenin do hmotnostního spektrometru.<sup>75–82</sup> Další průlom ve studiu mechanismů reakcí přinesl tzv. studený sprej, jehož použití umožňuje studovat reakční intermediáty, které jsou stabilní jen při nízkých teplotách.<sup>83–90</sup>

Nicméně ESI-MS se nevyužívá jen při studiu reakcí katalyzovaných tranzitními kovy, ale její využití vzrůstá i při studiu reakčních intermediátů v organokatalytických reakcích. Tyto intermediáty bývají často nabitě (iminiové ionty) nebo mohou být snadno protonovány pomocí protických rozpouštědel. Jednou z prvních studií v tomto oboru bylo zkoumání Baylis-Hillmannovy reakce.<sup>91</sup> Pomocí ESI-MS se také studovala  $\alpha$ -methylenace ketoesterů,<sup>92</sup> aldolová reakce katalyzovaná prolinem,<sup>93</sup> organokatalytická  $\alpha$ -halogenace aldehydů,<sup>94</sup> tandemová konjugovaná adice s  $\alpha$ -alkylací<sup>95</sup> a mnoho

dalších.<sup>96–106</sup>

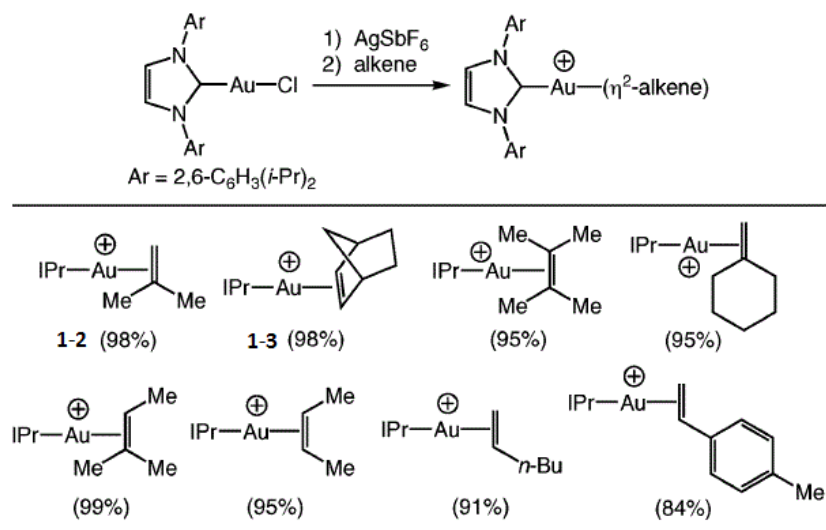
Dále se vyvinula metodika zvaná “charge tagging“ neboli značkování nábojem, která umožňuje studium i neutrálních reakčních intermediátů.<sup>107, 108</sup> Tato technika byla použita už ve zmiňované práci Chena a spolupracovníků při studiu polymerizační metatéze spojené s otevíráním kruhu.<sup>11</sup> Díky přidání nábojem značených norbornenů do reakční směsi mohli sledovat oligomery s počtem monomerů větších než třicet. Další možností jak sledovat i neutrální reakční intermediáty je přidání malého množství alkalické soli do reakční směsi, což umožňuje vytvořit adukt neutrálního intermediátu s kationtem soli.<sup>10, 109, 110</sup>

## 1.2 Interakce zlatných komplexů s nenasycenými uhlovodíky

Funkcionalizace násobných CC vazeb katalyzovaná komplexy jednomocného zlata představuje v poslední době jednu z nejdynamičtěji se rozvíjejících oblastí ve výzkumu organokovových reakcí.<sup>111–115</sup> Příkladem takových reakcí katalyzovaných zlatem může být cykloadice enynů nebo adice nukleofilů na násobné CC vazby.<sup>116–126</sup> Všeobecně přijímaný mechanismus těchto reakcí zahrnuje v prvním kroku aktivaci substrátu pomocí  $\pi$ -koordinace ke zlatu. Jelikož  $\pi$ -komplexy mezi zlatným katalyzátorem a nenasycenými uhlovodíky představují klíčovou roli v celém mechanismu reakce, jsou předmětem intenzivního výzkumu.<sup>113, 116, 124, 127–136</sup>

### 1.2.1 $\pi$ -alkenové komplexy zlata

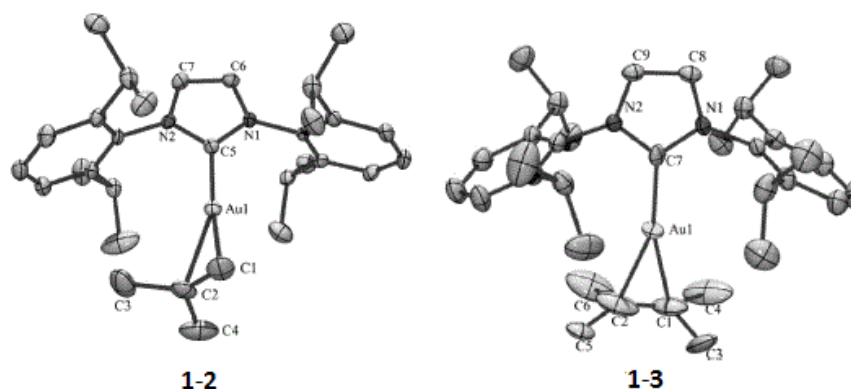
Už v roce 2009 byl Nolanem a jeho spolupracovníky izolován  $\pi$ -komplex **1-1** mezi zlatným kationtem s karbenovým ligandem (1,3-bis(2,6-diisopropylfenyl)imidazol-2-yliden = IPr) a norbornadienem (NBD)  $[(IPr)Au(\eta^2\text{-NBD})][PF_6]$  z reakce  $[(IPr)Au(NCCH_3)][PF_6]$  a norbornadienu.<sup>137</sup>  $\pi$ -komplex **1-1** byl stabilní na vzduchu, nicméně pomalu degradoval v tetrahydrofuranu nebo dichlormethanu za vzniku  $[(IPr)_2Au_2(\mu\text{-}PF_4)][PF_4]$ . Podobně Macchioni a jeho spolupracovníci publikovali přípravu  $\pi$ -alkenových komplexů zlata  $[(IPr)Au(\eta^2\text{-alken})][BF_4]$ , které izolovali z reakční směsi obsahující alken (4-methylpent-1-en, 2,3-dimethylbut-2-en a 4-methylstyren),  $(IPr)AuCl$  a  $AgBF_4$ .<sup>138, 139</sup> Současně také v roce 2009 publikoval Widenhoefer a spolupracovníci syntézu několika na vzduchu stabilních komplexů  $[(IPr)Au(\pi\text{-alken})][SbF_6]$ , kde alkenem byl isobutylen **1-2**, 2,3-dimethylbut-2-en **1-3**, norbornen, 2-methylbut-2-


 Obrázek 1.2.1: Syntéza zlatných  $\pi$ -komplexů.<sup>140</sup>

en, methylenycklohexan, *cis*-but-2-en a 4-methylstyren (Obr. 1.2.1).<sup>140</sup> Zjistili, že v případě terminálních alkenů (komplex **1-2**) je koordinace zlata k dvojné vazbě nesy-metrická a zlato se silněji váže k terminálnímu uhlíku dvojné vazby.<sup>140,141</sup> Kdežto v případě vnitřních alkenů (komplex **1-3**) se zlato symetricky váže k oběma uhlíkovým atomům dvojné vazby (Obr. 1.2.2).

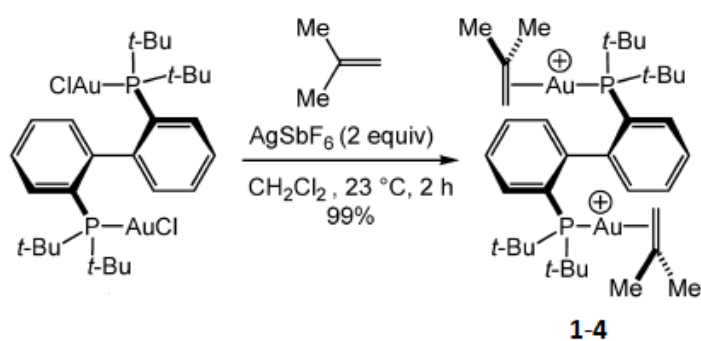
Dále byly syntetizovány a charakterizovány  $\pi$ -komplexy alkenů se zlatným kationtem obsahující stericky bráněný fosfin.<sup>143,144</sup> Ve roce 2009 publikovala skupina Widenhoefera syntézu zlatných  $\pi$ -komplexů obsahující stericky bráněný fosfin [(P(*t*-Bu)<sub>2</sub>(*o*-bifenyl))Au( $\pi$ -alken)][SbF<sub>6</sub>]<sup>143</sup> a skupina Russellova syntézu [(P(*t*-Bu)<sub>3</sub>)Au( $\pi$ -alken)][SbF<sub>6</sub>].<sup>144</sup> Potvrdilo se, že i při použití fosfinových ligandů na zlatě dochází k nesy-metrické koordinaci zlata na terminální dvojnou vazbu. Nicméně se ukázalo, že komplex obsahující stericky bráněný fosfin vykazuje větší odchylku od linearity [P-Au-alken<sub>(centroid)</sub> = 162 - 165°], než tomu bylo v případě komplexů obsahující karbenový ligand IPr [C<sub>(karben)</sub>-Au-alken<sub>(centroid)</sub> = 172 - 178°]. Bylo zjištěno, že v případě komplexů obsahujících stericky bráněný fosfinový ligand, je větší tendence k  $\sigma$ -donaci než u analogických komplexů [(IPr)Au( $\pi$ -alken)]<sup>+</sup>. Widenhoefer a Brooner syntetizovali a charakterizovali pomocí NMR spektroskopie a rentgenové strukturní analýzy dikationtové  $\pi$ -komplexy zlata obsahující bis(fosfinový) ligand [(P-P)Au<sub>2</sub>( $\pi$ -alken)<sub>2</sub>][SbF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>, kde alken byl isobutylen **1-4** nebo pent-1-en (Obr. 1.2.3).<sup>142</sup> Jednalo se o první případ syntézy a charakterizace bis(zlatných) fosfinových  $\pi$ -komplexů, které obsahovaly 2,2'-bis(fosfino)biarylový ligand.



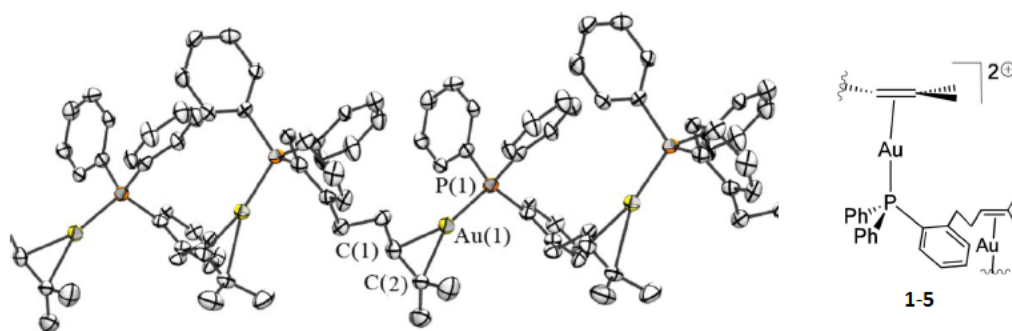


complex	C1—C2	Au—C1	Au—C2	Au—C <sub>(NHC)</sub>	C=C <sub>(centroid)</sub> —Au—C <sub>(NHC)</sub>
<b>1-2</b> · 2CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1.331	2.199	2.285	2.006	171.8
<b>1-3</b> · 2CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1.346	2.239	2.230	1.998	176.8

Obrázek 1.2.2: Rentgenová strukturní analýza komplexů **1-2** a **1-3**. Vybrané vazebné délky jsou uvedeny v Å. Atomy vodíku jsou vynechány z důvodu přehlednosti.<sup>140</sup>



Obrázek 1.2.3: Syntéza komplexu **1-4**.<sup>142</sup>



Obrázek 1.2.4: Rentgenová strukturní analýza komplexu **1-5**. Atomy vodíku jsou vynechány z důvodu přehlednosti.<sup>145</sup>

Kromě  $\pi$ -alkenových komplexů zlata obsahujících karbenové nebo stericky bráněné fosfinové ligandy byly také připraveny a charakterizovány  $\pi$ -komplexy obsahující triarylfosfinové ligandy. Už v roce 2008 Shapiro a Toste publikovali syntézu polymerického  $\pi$ -komplexu zlata **1-5**, který obsahoval triarylfosfinový ligand a trisubstituovaný alken (Obr. 1.2.4).<sup>145</sup> Pomocí rentgenové strukturní analýzy zjistili, že i v tomto případě se zlato v komplexu **1-5** koordinuje nesymetricky na dvojnou vazbu alkenu, kdy vazba mezi zlatem a monosubstituovaným uhlíkem dvojně vazby je přibližně 0,1 Å kratší než mezi zlatem a disubstituovaným atomem uhlíku. Macchioni a spolupracovníci publikovali v roce 2009 *in situ* přípravu  $\pi$ -komplexu mezi 4-methylstyrenem a (trifenylfosfino)zlatným kationtem, který nicméně charakterizovali bez izolace při  $-20^{\circ}\text{C}$ .<sup>138</sup> V roce 2013 Widenhoefer a spolupracovníci pokračovali ve studiu podobných  $\pi$ -komplexů mezi 4-methylstyrenem nebo 2-methylbut-2-enem a (trifenylfosfino)zlatným kationtem.<sup>146</sup> Oba komplexy byly velmi nestabilní a rozkládaly se na bis(trifenylfosfino)zlatný kation při teplotách vyšších než  $-20^{\circ}\text{C}$ .

Dalším příkladem  $\pi$ -alkenových komplexů zlata jsou komplexy  $[(\text{P}(t\text{-Bu})_2(o\text{-bifeny}))\text{Au}(\text{enolether})][\text{SbF}_6]$  a  $[(\text{P}(t\text{-Bu})_3)\text{Au}(\text{enolether})][\text{SbF}_6]$ , kde enolether je methoxypropen, ethoxypropen, 5-methyl-2,3-dihydrofuran nebo 2,3-dihydrofuran.<sup>147</sup> Tyto komplexy byly studovány pomocí rentgenové strukturní analýzy a NMR spektroskopie. Bylo zjištěno, že komplexy obsahující jako ligand  $\text{P}(t\text{-Bu})_3$  jsou méně stabilní než komplexy obsahující  $\text{P}(t\text{-Bu})_2(o\text{-bifeny})$ .

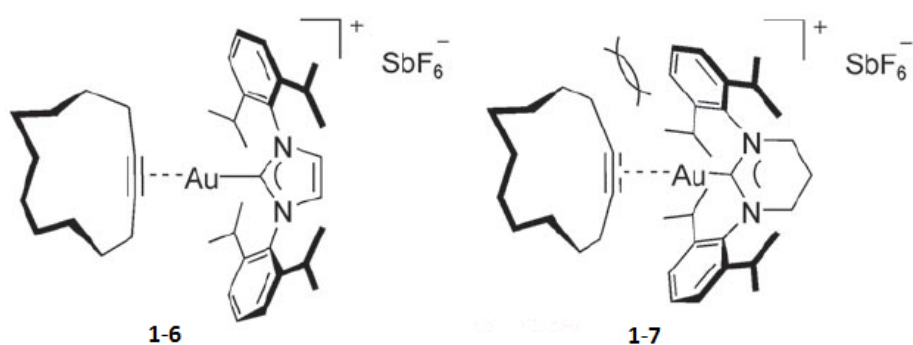
## 1.2.2 $\pi$ -alkynové komplexy zlata

### Vnitřní alkyny

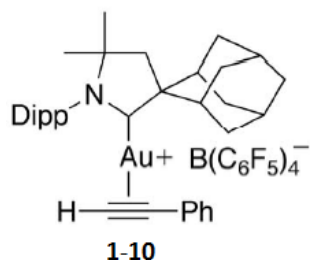
V roce 2007 Sadighi a spolupracovníci charakterizovali  $\pi$ -alkynový komplex zlata  $[(\text{IPr})\text{Au}(\eta^2\text{-EtC}\equiv\text{CEt})][\text{BF}_4]$ , který izolovali ze směsi  $(\text{IPr})\text{AuCl}$ ,  $\text{AgBF}_4$  a hex-3-ynu.<sup>148</sup> O dva roky později Fürstner a spolupracovníci syntetizovali a charakterizovali termálně senzitivní  $\pi$ -cyklododekynové komplexy zlata obsahující dva různé *N*-heterocyklické karbenové (NHC) ligandy (Obr. 1.2.5).<sup>149</sup> Zjistili, že  $[\text{Au}(\text{IPr})]^+$  v komplexu **1-6** odtahuje z alkynu více elektronové hustoty než jeho šestičlenný analog v komplexu **1-7**. Macchioni a spolupracovníci publikovali v roce 2010 srovnávací studii  $\pi$ -alkynových komplexů zlata  $[(\text{L})\text{Au}(\eta^2\text{-hex-2-yn})][\text{BF}_4]$ , kde L je IPr **1-8** nebo tri(3,5-bis(trifluoromethyl))fenylfosfin **1-9**, pomocí NMR spektroskopie a teoretických výpočtů.<sup>150</sup> Zjistili, že alkyne v komplexu **1-9** je elektrofilnější než v komplexu **1-8**, a tudíž podléhá snáze nukleofilní adici. Naproti tomu komplex **1-8** je více kineticky stabilní, což je nejspíše způsobeno sterickými faktory. Widenhoefer a Brown publikovali v roce 2011 syntézu, charakterizaci a kinetickou studii  $\pi$ -alkynových komplexů zlata  $[(\text{L})\text{Au}(\eta^2\text{-alkyn})][\text{SbF}_6]$ , kde L je IPr nebo stericky bráněný fosfin  $\text{P}(t\text{-Bu})_2(o\text{-bifenylyl})$ .<sup>151</sup> Z měření rovnovážných konstant zjistili, že rovnovážné vazebné afinity alkynů k  $[(\text{P}(t\text{-Bu})_2(o\text{-bifenylyl}))\text{Au}]^+$  klesají v pořadí hex-3-yn  $\succ$  hex-2-yn  $\succ$  4,4-dimethylpent-2-yn  $\succ$  but-2-ynu  $\succ$  1-fenylpropyn a podobně rovnovážné vazebné afinity alkynů k  $[(\text{IPr})\text{Au}]^+$  klesají v pořadí hex-3-yn  $\succ$  but-2-ynu  $\succ$  1-fenylpropyn. Dias a spolupracovníci syntetizovali a charakterizovali  $\pi$ -cyklooktynové komplexy zlata  $[(\text{L})\text{Au}(\eta^2\text{-cyklooktyn})][\text{SbF}_6]$ , kde L je IPr nebo tri(1,3,5-trimethylfenyl)fosfin.<sup>152</sup> Na rozdíl od komplexů **1-6** a **1-7** byly tyto komplexy termálně stabilní. Komplexy obsahující IPr ligand byly stabilní v  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  při laboratorní teplotě. Kdežto komplexy obsahující fosfinový ligand se pomalu v  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  rozpadaly a tvořily černou sraženinu. Nicméně z rentgenové strukturní analýzy vyplývá, že se zlatný kation váže v obou komplexech symetricky na trojnou vazbu cyklooktynu. Podobně symetricky se váže zlatný kation s *t*-Bu<sub>3</sub>P ligandem k trojně vazbě 4,4-dimethylpent-2-ynu.<sup>153</sup>

### Terminální alkyny

V roce 2007 Bertrand a spolupracovníci publikovali syntézu termálně stabilního  $\pi$ -fenylacetylenového komplexu zlata **1-10** obsahující cyklický alkylaminokarben (Obr. 1.2.6).<sup>154</sup> O čtyři roky později publikoval Widenhoefer a Brown přípravu  $\pi$ -arylacetylenových komplexů  $[(\text{IPr})\text{Au}(\eta^2\text{-arylacetylen})][\text{SbF}_6]$ , které byly spektrosko-

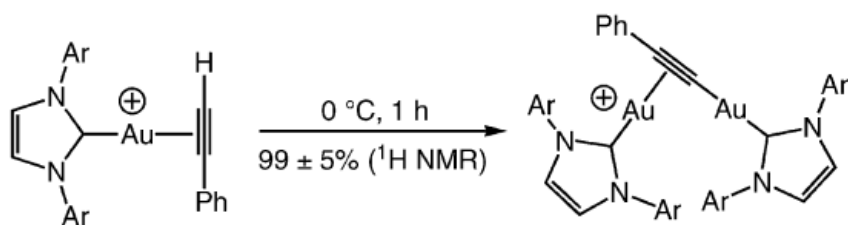


Obrázek 1.2.5:  $\pi$ -alkynové komplexy zlata **1-6** a **1-7**.



Obrázek 1.2.6:  $\pi$ -fenylacetylenový komplex zlata **1-10**.<sup>154</sup>

picky (NMR) charakterizovány *in situ* z reakční směsi (IPr)AuCl, AgSbF<sub>6</sub> a terminálních arylacetylenů při teplotě -60 °C.<sup>155</sup> Při teplotě vyšší než -20 °C tyto komplexy podléhaly samovolně deprotonaci a vznikal stabilní dinukleární zlatný acetylid (Obr. 1.2.7).



Obrázek 1.2.7: Vznik stabilního dinukleárního zlatného acetylidu z komplexu [(IPr)Au( $\eta^2$ -fenylacetylen)][SbF<sub>6</sub>].<sup>155</sup>

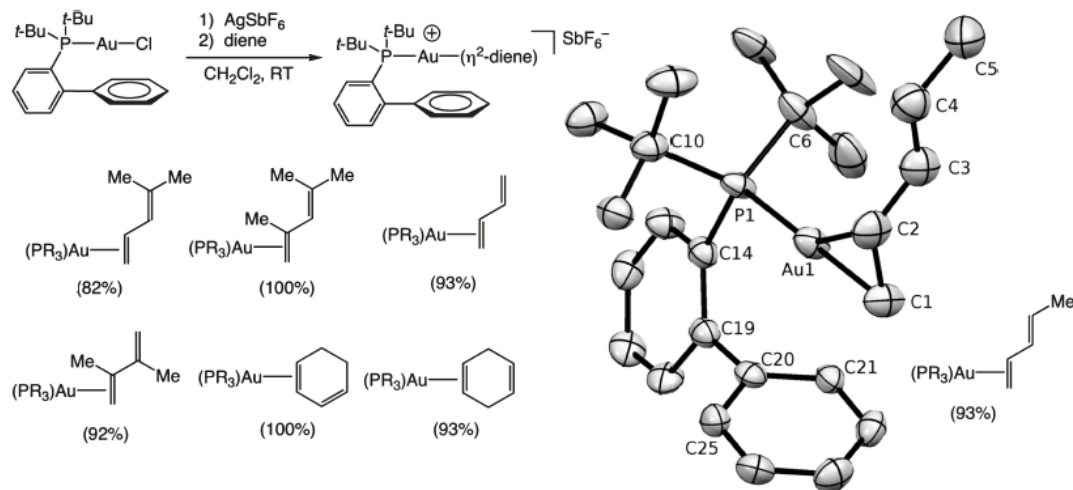
### Porovnání $\pi$ -alkenových a $\pi$ -alkynových komplexů zlata

Na základě teoretických výpočtů bylo předpokládáno, že se alkeny koordinují silněji k zlatnému kationtu než alkyny.<sup>156–158</sup> Tento předpoklad byl potvrzen pomocí NMR spektroskopie reakce  $[(P(t\text{-Bu})_2(o\text{-bifenyly}))Au(NCCH_3)][SbF_6]$  s terminálně nesubstituovaným 1,7-enynem, kde se zlatný kation přednostně koordinoval k dvojné vazbě.<sup>159</sup> Nicméně z měření vazebné afinity různých alkenů a alkynů k  $[(P(t\text{-Bu})_2(o\text{-bifenyly}))Au]^+$  nebo  $[(IPr)Au]^+$  bylo zjištěno, že větší vazebná afinita alkenů k zlatnému kationtu než alkynů není obecné pravidlo, protože například vazebná afinita hex-3-ynu k  $[(P(t\text{-Bu})_2(o\text{-bifenyly}))Au]^+$  i  $[(IPr)Au]^+$  je větší než u všech studovaných alkenů.<sup>140, 143, 151</sup>

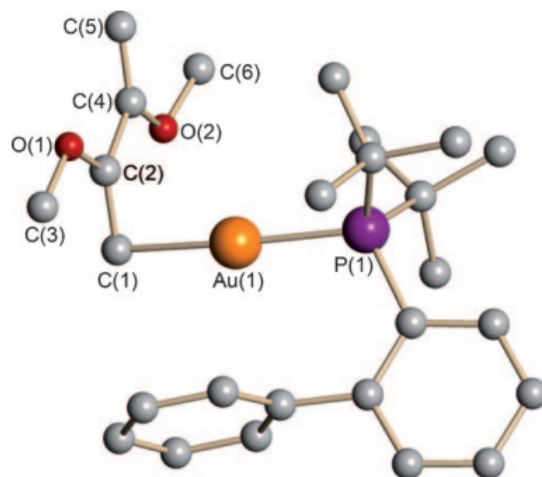
### 1.2.3 $\pi$ -1,3-dienové komplexy zlata

Předmětem zájmu se kromě  $\pi$ -alkenových a  $\pi$ -alkynových komplexů zlata staly i  $\pi$ -komplexy zlata obsahující 1,3-dieny. V roce 2011 Widenhoefer a Brooner publikovali syntézu a charakterizaci  $\pi$ -1,3-dienových komplexů zlata  $[(P(t\text{-Bu})_2(o\text{-bifenyly}))Au(\pi\text{-1,3-dien})][SbF_6]$  (Obr. 1.2.8).<sup>160</sup> Podobně Russell a kolektiv publikovali syntézu a charakterizaci  $\pi$ -1,3-dienových komplexů zlata  $[(P(t\text{-Bu})_2(o\text{-bifenyly}))Au(\pi\text{-1,3-dien})][SbF_6]$ , kde 1,3-dien je 2,3-dimethylbuta-1,3-dien nebo 2,5-dimethylhexa-2,4-dien, a  $[(P(t\text{-Bu})_3)Au(\pi\text{-1,3-dien})][SbF_6]$ , kde 1,3-dien je 2,3-dimethylbuta-1,3-dien nebo cyklopenta-1,3-dien.<sup>161, 162</sup> Ve všech komplexech se zlatný kation koordinuje  $\eta^2$  k 1,3-dienu a v případě různě substituovaných 1,3-dienů se zlatný kation koordinuje vždy k méně substituované dvojné vazbě.<sup>160–162</sup> Symetricky se zlatný kation váže k vnitřní dvojné vazbě. Pokud se ale zlatný kation váže k terminální dvojné vazbě, je jeho koordinace nesymetrická s kratší vazebnou délkou k terminálnímu uhlíku dvojné vazby. Tento efekt je ještě výraznější pro komplex  $[(P(t\text{-Bu})_2(o\text{-bifenyly}))Au(2,3\text{-dimethoxybuta-1,3-dien})][SbF_6]$ , kde se zlatný kation váže pouze ke koncovému uhlíku dvojné vazby (Obr. 1.2.9).<sup>161</sup> Zlato se u tohoto komplexu váže  $\sigma$ -vazbou ke koncovému uhlíku dvojné vazby a vzniká karbokation, který je stabilizován rezonancí díky přítomnosti methoxy skupin.

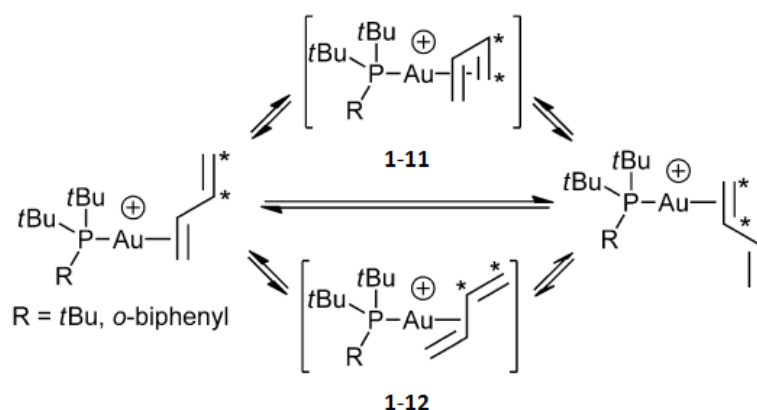
Zlatné komplexy obsahující 1,3-dieny mohou podléhat intramolekulární výměně zlatného kationtu mezi komplexovanou a nekomplexovanou dvojnou vazbou. Brooner a Widenhoefer navrhli, že klíčovým intermediátem intramolekulární výměny by mohl být 16-elektronový komplex  $\eta^4$  koordinovaný k dienu **1-11** (Obr. 1.2.10).<sup>160</sup> Nicméně Russell a jeho spolupracovníci předpokládali na základě teoretických výpočtů, že výměna zlatného kationtu mezi komplexovanou a nekomplexovanou dvojnou vazbou bude



Obrázek 1.2.8:  $\pi$ -1,3-dienové komplexy zlata.<sup>160</sup>



Obrázek 1.2.9: Rentgenová strukturní analýza komplexu  $[(\text{P}(t\text{-Bu})_2(o\text{-bifenyly}))\text{Au}(2,3\text{-dimethoxybuta-1,3-dien})]^+$ . Atomy vodíku jsou vynechány z důvodu přehlednosti.<sup>161</sup>



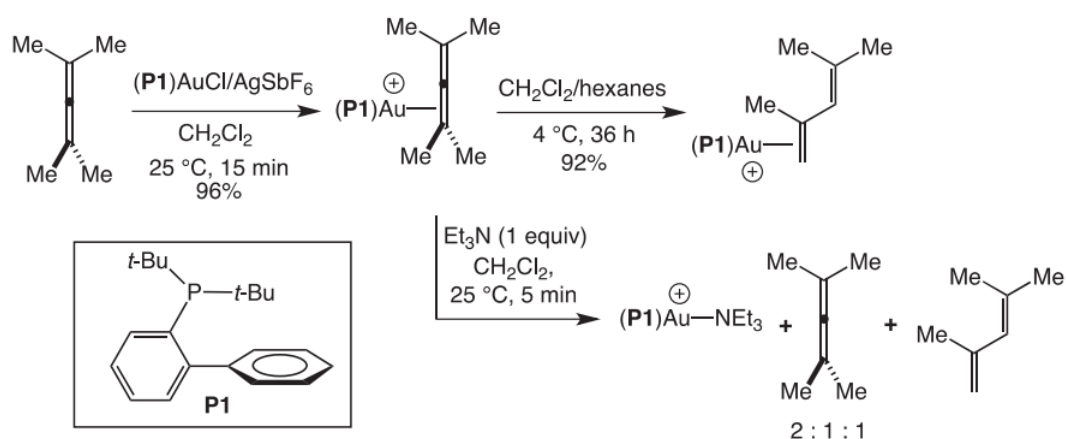
Obrázek 1.2.10: Potenciální reakční cesty pro intramolekulární přesmyk zlatného kationtu v  $\eta^2$ -1,3-dienových komplexech.<sup>133</sup>

probíhat přes tranzitní stav **1-12**, ve kterém se zlatný kation váže k vnitřním atomům C2 a C3 buta-1,3-dienu (Obr. 1.2.10).<sup>161</sup>

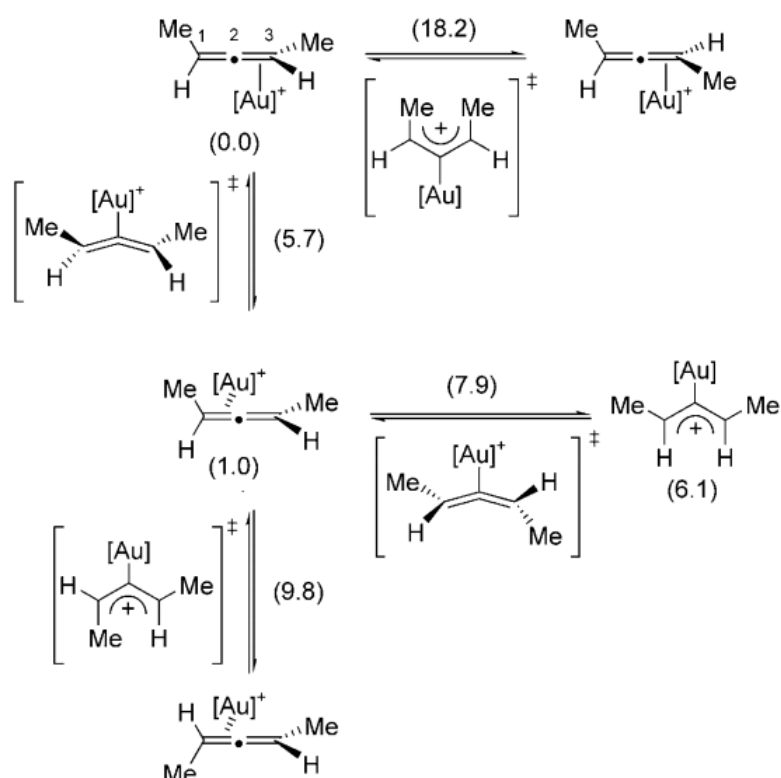
Dalším charakterizovaným  $\pi$ -1,3-dienovým komplexem zlata byl komplex [(PPh<sub>3</sub>)Au( $\eta^2$ -cyklohexa-1,3-dien)][SbF<sub>6</sub>].<sup>146</sup> Bylo zjištěno, že tento komplex je velmi termálně nestabilní, a proto byl charakterizován pouze pomocí NMR spektroskopie. Winderhoefer a spolupracovníci zjistili, že je možné  $\pi$ -1,3-dienové komplexy zlata připravit také pomocí izomerizace  $\pi$ -allenových komplexů zlata (Obr. 1.2.11), kde  $\pi$ -allenový komplex zlata v roztoku CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> podléhá 1,3-vodíkové migraci za vzniku  $\pi$ -1,3-dienového komplexu zlata, který byl následně izolován a charakterizován pomocí rentgenové strukturní analýzy.<sup>163</sup>

#### 1.2.4 $\pi$ -allenové a $\pi$ -arenové komplexy zlata

Komplexy mezi zlatným kationtem a alleny jsou předmětem zájmu jako možné intermedie v reakcích allenů katalyzovaných zlatem, kde se předpokládá, že jeden z klíčových kroků reakce je  $\pi$ -aktivace allenů.<sup>113,131</sup> Pomocí teoretických výpočtů bylo zjištěno, k jakým intramolekulárním přesmykům může docházet v komplexu mezi zlatným kationtem a 1,3-dimethylallenem, kdy nejstabilnější struktura odpovídá  $\eta^2$  koordinaci zlatného kationtu k allenu (Obr. 1.2.12).<sup>164</sup> Na teoretická zjištění navázal Widenhoefer a spolupracovníci, kteří připravili sérii  $\pi$ -allenových komplexů zlata.<sup>146,165,166</sup> Zjistili, že v případě  $\pi$ -3-methylbuta-1,2-dienového komplexu se zlatný kation váže nesymetricky na nesubstituovanou dvojnou vazbu, přičemž vzdálenost mezi zlatným kationtem a C1 uhlíkem je kratší než s C2 uhlíkem (Obr. 1.2.13).

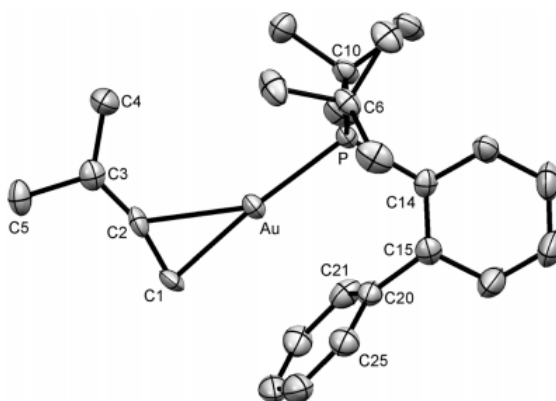


Obrázek 1.2.11: Navrhovaný mechanismus vzniku  $\pi$ -1,3-dienových komplexů zlata z  $\pi$ -allenových komplexů zlata.<sup>163</sup>



Obrázek 1.2.12: Možné koordinace komplexu mezi zlatným katalyzátorem a 1,3-dimethylallenem. Relativní entalpie jsou uvedeny v závorkách v  $\text{kcal.mol}^{-1}$ .  $[Au] = \{Au(PMe_3)\}$ .<sup>164</sup>





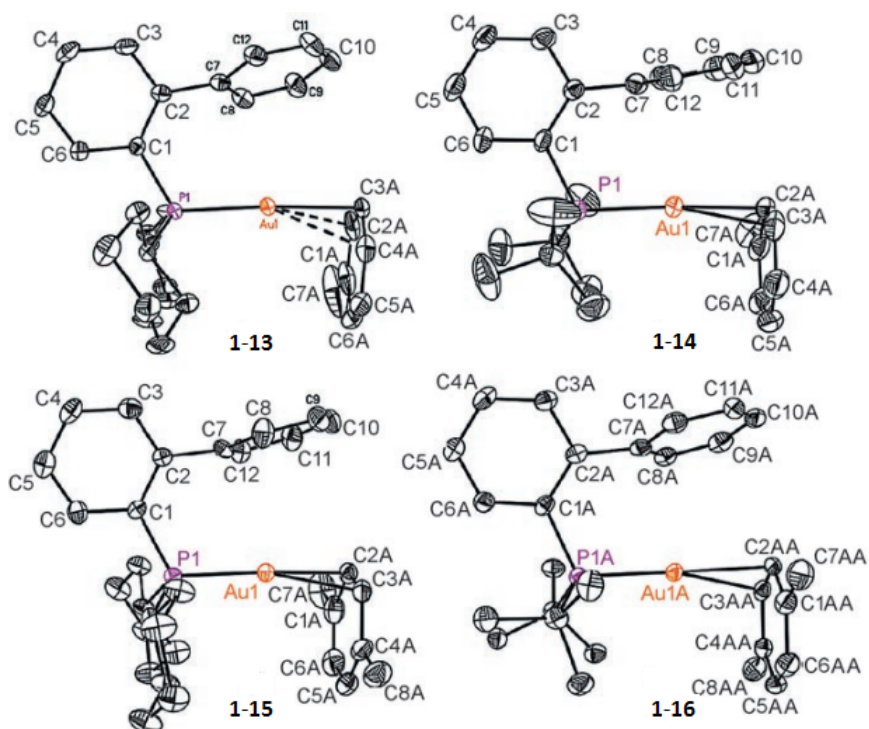
Obrázek 1.2.13: Rentgenová strukturní analýza komplexu mezi zlatným kationtem a 3-methylbuta-1,2-dienem. Atomy vodíku jsou vynechány z důvodů přehlednosti.<sup>166</sup>

V roce 2006 byla publikována příprava  $\pi$ -arenových komplexů zlata, které byly získány krystalizací buď  $[(P(Cy_2)(o\text{-bifenylyl}))Au(NCCH_3)][SbF_6]$  nebo  $[(P(t\text{-Bu}_2)(o\text{-bifenylyl}))Au(NCCH_3)][SbF_6]$  v toluenu nebo *p*-xyleny.<sup>167</sup> Získané komplexy  $[(P(Cy_2)(o\text{-bifenylyl}))Au(toluen)]^+$  **1-13**,  $[(P(t\text{-Bu}_2)(o\text{-bifenylyl}))Au(toluen)]^+$  **1-14**,  $[(P(Cy_2)(o\text{-bifenylyl}))Au(p\text{-xylen})]^+$  **1-15** a  $[(P(t\text{-Bu}_2)(o\text{-bifenylyl}))Au(p\text{-xylen})]^+$  **1-16** byly studovány pomocí rentgenové strukturní analýzy (Obr. 1.2.14). Tato analýza ukázala, že se zlatný kation váže pomocí  $\eta^2$  koordinace k aromatickému kruhu a že se vzdálenost mezi ním a rovinou aromatického kruhu pohybovala v rozmezí 2,20 - 2,24 Å. NMR spektra těchto komplexů vykazovala široké pásy, což indikuje flexibilní charakter těchto komplexů.

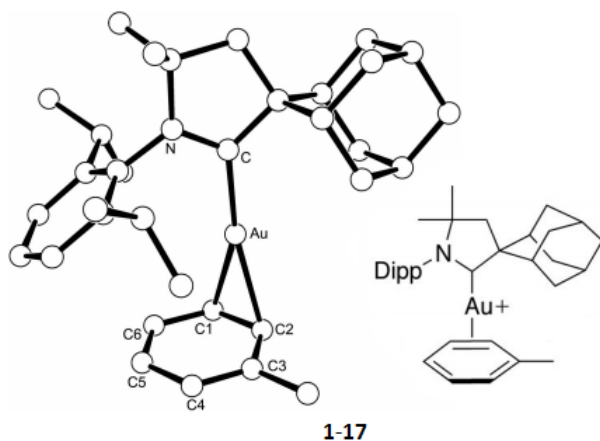
Dalším izolovaným  $\pi$ -arenovým komplexem zlata byl komplex **1-17** obsahující *N*-heterocyklický ligand vázaný ke zlatu, který byl studován pomocí rentgenové strukturní analýzy (Obr. 1.2.15).<sup>154</sup> Komplex **1-17** byl sice v roztoku i v pevném stavu stabilní, ale pokud byl v roztoku přítomen alkyn, velmi rychle docházelo k výměně toluenu za alkyn.

### 1.3 Dinukleární komplexy zlata

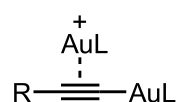
Další možností jak aktivovat substrát v reakcích katalyzovaných zlatem je kromě  $\pi$ -aktivace také  $\sigma, \pi$ -duální aktivace, u které vznikají jako možné intermediáty dinukleární komplexy zlata (Obr. 1.3.1). Tyto komplexy můžeme rozdělit do dvou skupin. Do první skupiny můžeme zařadit  $\sigma, \pi$ -dikoordinované acetylidy. Do druhé skupiny patří *gem*-diaurované vinyl nebo aryl komplexy.



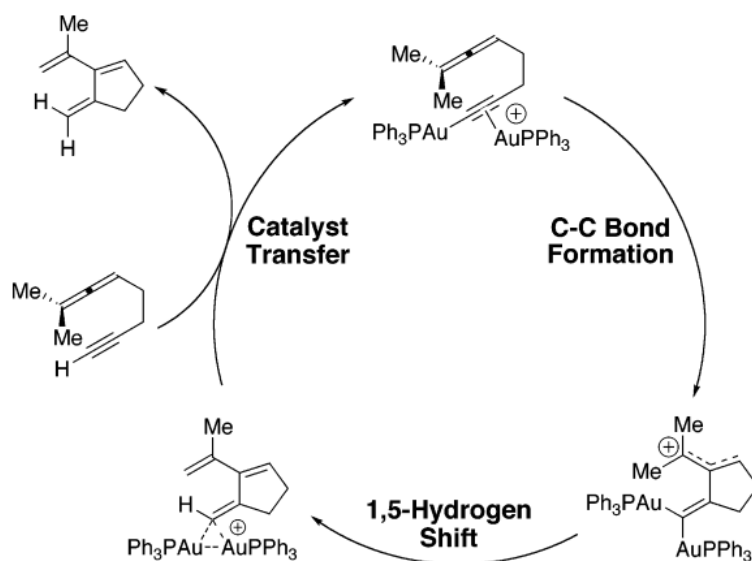
Obrázek 1.2.14: Rentgenová strukturní analýza komplexů **1-13** až **1-16**. Atomy vodíku jsou vynechány z důvodu přehlednosti.<sup>167</sup>



Obrázek 1.2.15: Rentgenová strukturní analýza komplexu **1-17**. Atomy vodíku jsou vynechány z důvodu přehlednosti.<sup>154</sup>



Obrázek 1.3.1: Zlatná  $\sigma, \pi$ -duální aktivace terminálních alkinů.



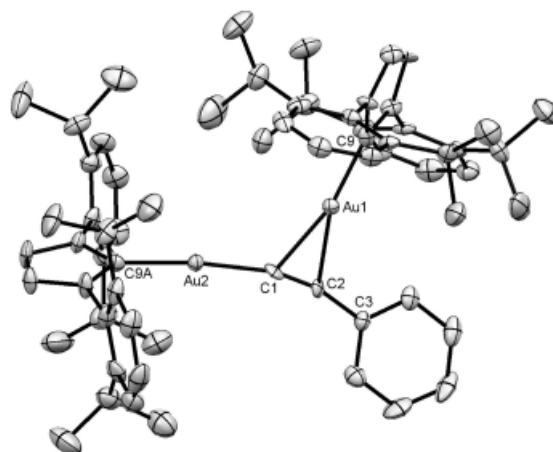
Obrázek 1.3.2: Navržený mechanismus cykloizomerizace allenynu na trien.<sup>168</sup>

### 1.3.1 $\sigma,\pi$ -dikoordinované acetylidy

V roce 2008 Toste a spolupracovníci poprvé navrhli, že  $\sigma,\pi$ -dikoordinované acetylidy mohou hrát zásadní roli v mechanismu cykloizomerizace 1,5-allenynů.<sup>168</sup> Na základě experimentálních a teoretických výsledků předpokládali, že cykloizomerizace 1,5-allenynů na trien probíhá přes  $\sigma,\pi$ -dikoordinovaný acetylid allenynu (Obr. 1.3.2).

Poté Russel a spolupracovníci připravili a pomocí rentgenové strukturní analýzy charakterizovali  $\sigma,\pi$ -dikoordinovaný acetylid zlata  $[\text{Au}_2(t\text{-Bu}_3\text{P})_2(t\text{-BuC}\equiv\text{C})]^+$ .<sup>153</sup> Následně Widenhoefer a Brown připravili dinukleární komplexy zlata  $[\text{Au}_2(\text{IPr})_2(\text{C}\equiv\text{CAr})]^+$ , kde Ar je fenyl, 4- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$  nebo 4- $\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3$ .<sup>151</sup> Nejdříve připravili reakcí  $\text{Au}(\text{IPr})\text{Cl}$  a  $\text{AgSbF}_6$  s terminálními arylacetyleny při  $-60^\circ\text{C}$  termálně nestabilní  $\pi$ -alkynové komplexy zlata, u kterých po zahřívání na  $0^\circ\text{C}$  docházelo k rozštěpení  $\text{C}(sp)\text{-H}$  vazby a vzniku dinukleárních  $\sigma,\pi$ -acetylidů zlata. Komplex obsahující fenylacetylen byl studován pomocí rentgenové strukturní analýzy (Obr. 1.3.3). Nezávisle Corma a spolupracovníci připravili podobné dinukleární komplexy zlata při intermolekulární [2+2] cykloadici fenylacetyleny a  $\alpha$ -methylstyrenu.<sup>169</sup>

Gimbert a spolupracovníci publikovali práci, kde studovali dinukleární  $\sigma,\pi$ -acetylidy zlata při cykloizomerizaci 1,6-enynů.<sup>170</sup> Zjistili, že zlatné acetylidy mají vysokou afinitu ke komplexaci druhého atomu zlata, tudíž dinukleární komplexy zlata vznikají velmi snadno. Nicméně na základě teoretických a experimentálních výsledků předpokládají, že dinukleární komplexy zlata nejsou součástí katalytického cyklu cykloizome-



Obrázek 1.3.3: Rentgenová strukturní analýza komplexu  $[\text{Au}_2(\text{IPr})_2(\text{PhC}\equiv\text{C})]^+$ . Atomy vodíku jsou vynechány z důvodu přehlednosti.<sup>155</sup>

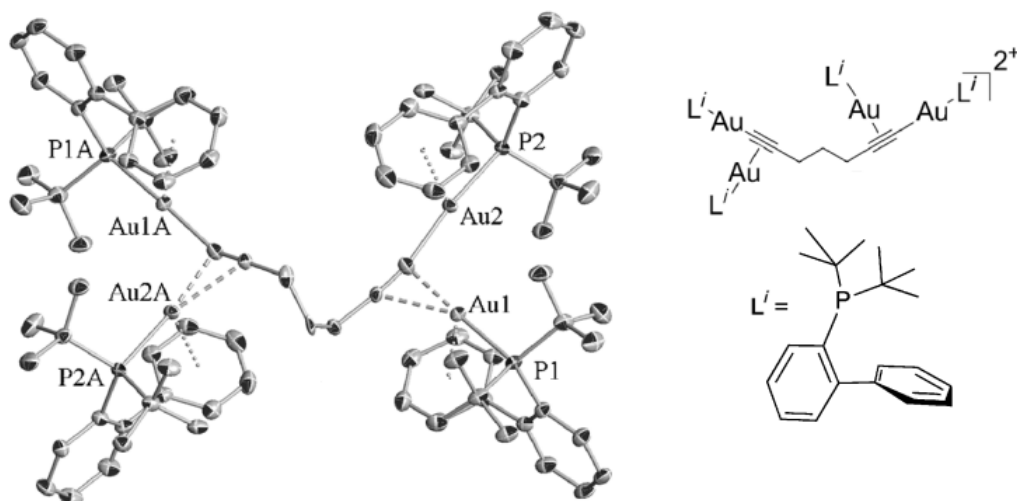
rizace 1,6-enynů.

Byl připraven a charakterizován i tetrazlatný dikation zlata  $[\text{Au}_4(\text{P}(t\text{-Bu}_2)(o\text{-bifenylyl}))_4(\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{C}\equiv\text{C})]^{2+}$  (Obr. 1.3.4), který byl na vzduchu stabilní.<sup>171</sup> Navíc zjistili, že pokud je použit méně objemný ligand vázaný ke zlatu (např.  $\text{PPh}_3$ ) dochází rychle k rozpadu diaurovaných komplexů na monoaurované komplexy.

### 1.3.2 Gem-diaurované vinyl nebo aryl komplexy

Geminálně diaurované komplexy byly objeveny už v roce 1976.<sup>172</sup> Poté se na dlouhou dobu předpokládalo, že se jedná spíše o kuriózní sloučeniny bez dalšího využití. Nicméně tento předpoklad vyvrátil Gagné a spolupracovníci, kteří v roce 2009 připravili *gem*-diaurované vinyl komplexy, které byly na vzduchu stabilní.<sup>173</sup> Tím odstartovali vlnu zájmu o studium *gem*-diaurovaných komplexů jako možných intermediátů v reakcích katalyzovaných zlatem.<sup>71, 174–182</sup>

Gagné a spolupracovníci připravili *gem*-diaurované aryl komplexy reakcí monoaurovaného aryl komplexu zlata  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{Ar})]$  s  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2)]$ .<sup>174</sup> Struktura diaurovaných aryl komplexů byla potvrzena pomocí rentgenové strukturní analýzy (Obr. 1.3.5). Zjistili, že pokud *gem*-diaurované komplexy obsahují elektronově bohaté aryly a vinyly, jsou tyto komplexy méně reaktivní a tvoří stálejší komplexy, což potvrdila i studie *gem*-diaurovaných aryl komplexů v plynné fázi.<sup>183</sup> Dále ukázali, že pokud má proti-ion slabé koordinační vlastnosti, vznikají diaurované komplexy snadněji.<sup>174</sup> Následně byla vyvinuta obecná a jednoduchá příprava *gem*-diaurovaných komplexů, která vede k vysokým výtěžkům.<sup>178, 179</sup> Jedná se o reakci aryl nebo vinylboronových ky-



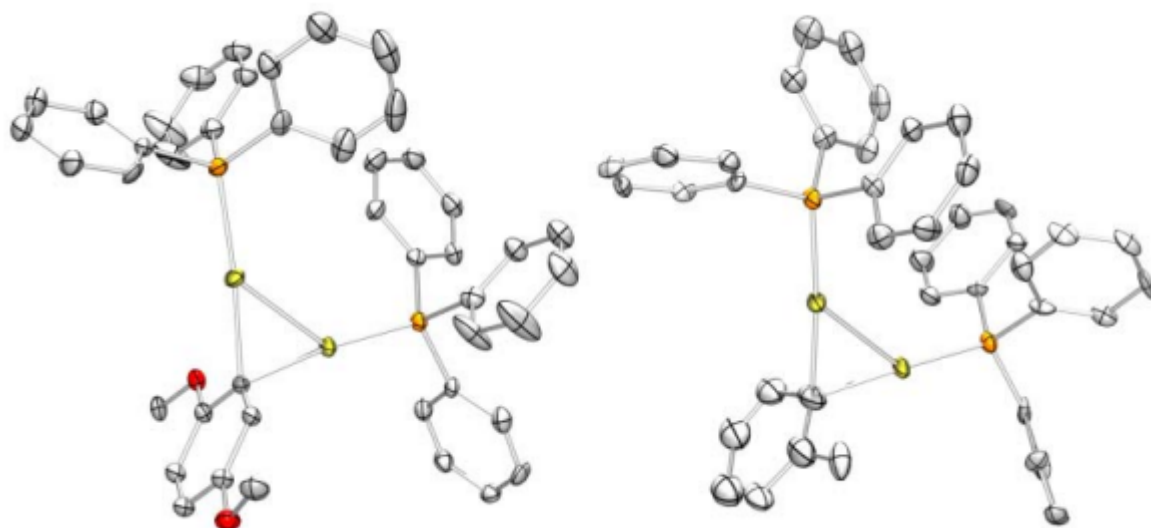
Obrázek 1.3.4: Rentgenová strukturní analýza komplexu  $[\text{Au}_4(\text{P}(t\text{-Bu}_2)(o\text{-bifenylyl}))_4(\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{C}\equiv\text{C})]^{2+}$ . Atomy vodíku jsou vynechány z důvodu přehlednosti.<sup>171</sup>

selin s vhodným zlatným prekurzorem. Roithová a spolupracovníci studovali strukturu *gem*-diaurovaných komplexů pomocí infračervené multifotonové disociační (IČMFD) spektroskopie a teoretických výpočtů.<sup>71</sup> Navrhli, že *gem*-diaurované komplexy představují reakční intermediáty v adici methanolu na alkyny. Na druhou stranu Maier a Zh-danko studovali vlastnosti *gem*-diaurovaných komplexů při adici nukleofilů na trojnou vazbu a zjistili, že tyto komplexy nejsou aktivní součástí katalytického cyklu.<sup>184–187</sup>

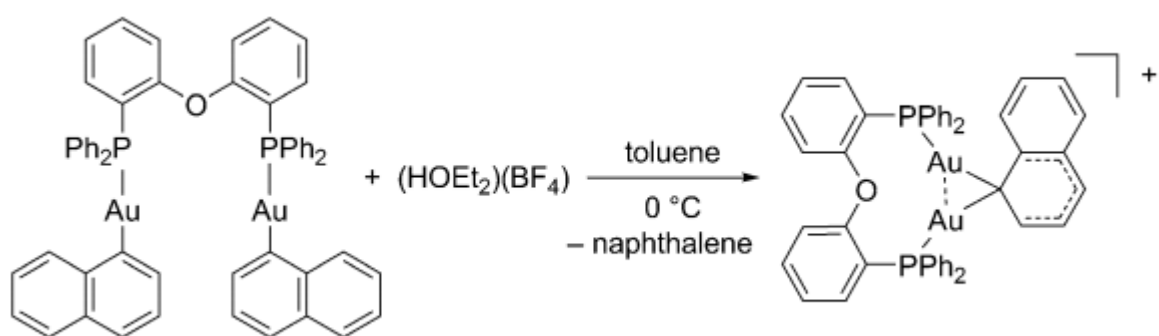
Dalším příkladem jak připravit *gem*-diaurované komplexy je použití semirigidních difosfinových ligandů, které tvoří můstek mezi dvěma atomy zlata (Obr. 1.3.6).<sup>188, 189</sup>

### 1.3.3 $\sigma,\pi$ -dikoordinované acetylidy a *gem*-diaurované komplexy v reakcích diynů

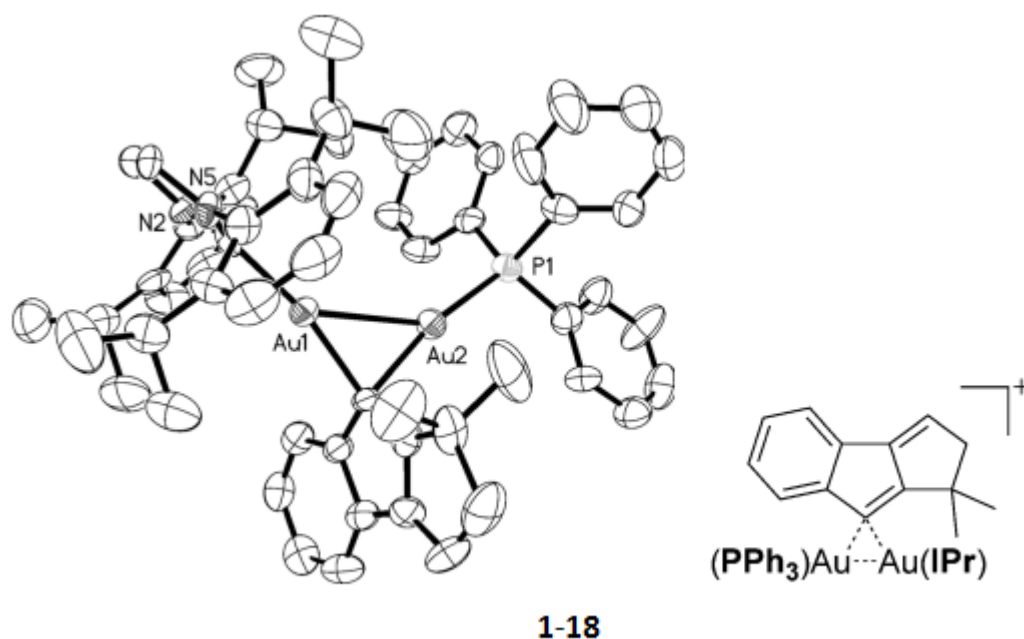
Další velkou skupinou reakcí, kde se předpokládají jako jedny z možných intermediátů dinukleární komplexy zlata, je cykloizomerizace diynů.<sup>190–209</sup> V roce 2012 Hashmi a spolupracovníci publikovali studii cykloizomerizace 1,5-diynů katalyzovanou zlatem.<sup>190</sup> Předpokládají, že reakce je iniciována vznikem zlatného acetylidu na terminální trojnou vazbu s následnou komplexací druhého kationtu zlata na druhé vnitřní trojnou vazbě. Během katalytického cyklu dochází také ke vzniku *gem*-diaurovaných komplexů. Aby mohli studovat vliv *gem*-diaurovaných komplexů v mechanismu reakce, vyvinuli syntetický protokol na přípravu těchto komplexů. Strukturu *gem*-diaurovaných kom-



Obrázek 1.3.5: Rentgenová strukturní analýza komplexů  $[\text{Au}_2(\text{PPh}_3)_2(2,5\text{-(OMe)}_2\text{-C}_6\text{H}_3)]^+$  a  $[\text{Au}_2(\text{PPh}_3)_2(2\text{-Me-C}_6\text{H}_4)]^+$ . Atomy vodíku jsou vynechány z důvodu přehlednosti.<sup>174</sup>



Obrázek 1.3.6: Geminální diaurace spojená s protonolýzou.<sup>188</sup>



Obrázek 1.3.7: Rentgenová strukturní analýza *gem*-diaurovaného komplexu **1-18**.<sup>190</sup>

plexů potvrdili pomocí rentgenové strukturní analýzy. Poté připravené *gem*-diaurované komplexy použili jako katalyzátor při cykloizomerizaci 1,5-diyňů a zjistili, že reakce probíhala mnohem rychleji. Také poprvé připravili a charakterizovali *gem*-diaurovaný komplex **1-18** obsahující dva různé ligandy na dvou atomech zlata (Obr. 1.3.7).<sup>190</sup>

Podobně jako *gem*-diaurované komplexy Hashmi a spolupracovníci studovali použití  $\sigma, \pi$ -dikoordinovaných acetylidů odvozených od propynu jako katalyzátorů při cykloizomerizaci diyňů.<sup>193, 196, 197, 201, 202</sup> Připravené zlatné acetylidy byly na vzduchu stabilní a nebyla potřebná jejich další aktivace.

## 1.4 Adice nukleofilů na alkyny katalyzovaná zlatem

Adice nukleofilů na trojné vazby katalyzovaná zlatem představuje významnou část výzkumu v oblasti zlatné katalýzy.<sup>210</sup> Už v roce 1991 byla publikována hydratace alkynů katalyzovaná zlatem (III), která odstartovala vlnu zájmu o tuto oblast výzkumu.<sup>211</sup> Přestože hydratace alkynů může být katalyzována pouze přítomností kyseliny, je potřeba její velký nadbytek a hydratace probíhá s dobrým výtěžkem pouze pro elektronově bohaté acetyleny.<sup>212</sup> Kdežto pokud použijeme zlatný katalyzátor pro adici nukleofilů na trojné vazby, reakce probíhá za příznivých podmínek, s vysokou chemoselektivitou a

vysokým výtěžkem.<sup>213–215</sup> V roce 1998 Teles a spolupracovníci publikovali práci, kde byla adice methanolu na alkyny katalyzovaná zlatným katalyzátorem za přítomnosti kyseliny.<sup>216</sup> Následně Ujaque a spolupracovníci zjistili, že proti-ion hraje významnou roli v katalytické aktivitě zlatných komplexů.<sup>217</sup> Zlatné komplexy, kde se proti-ion silně váže k atomu zlata (např.  $\text{Cl}^-$ ), mají nižší reaktivitu než komplex s méně nukleofilním aniontem (např.  $\text{SbF}_6^-$ ). Proto se místo přidavku kyseliny začaly jako pomocné katalyzátory používat stříbrné soli, díky kterým se výrazně zvýšila reaktivita zlatných katalyzátorů obsahujících silně se vázající proti-ionty.<sup>218,219</sup> Následně byl studován efekt stříbrné soli v reakcích katalyzovaných zlatnými katalyzátory.<sup>187,220–223</sup>

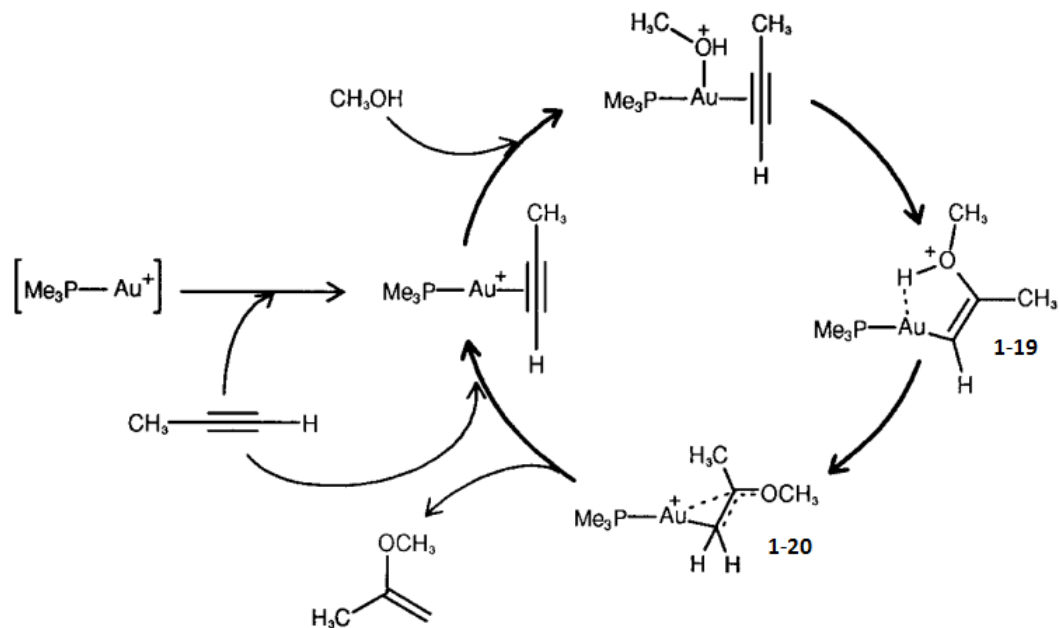
### 1.4.1 Mechanismus adice alkoholů na alkyny katalyzované zlatem

Už v roce 1998 Teles a spolupracovníci navrhli mechanismus adice methanolu na propyn katalyzované kationtem  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)]^+$  na základě experimentálních a teoretických výsledků (Obr. 1.4.1).<sup>216</sup> Prvním krokem je  $\pi$ -koordinace zlatného kationtu, který se chová jako Lewisovská kyselina, na trojnou vazbu. Tento krok je všeobecně přijímaným prvním krokem pro většinu reakcí katalyzovaných zlatem, kde se aktivuje násobná CC vazba.<sup>113,116,124,127–136</sup> Následně dochází k nukleofilnímu ataku methanolu na trojnou vazbu za vzniku vinyl zlatného komplexu **1-19**. Poté může docházet buď k 1,3-vodíkové migraci nebo deprotonaci na atomu kyslíku a zároveň reprotonaci na uhlíku za vzniku intermediátu **1-20**. Konečným krokem je deaurace za vzniku produktu a obnovy katalyzátoru.

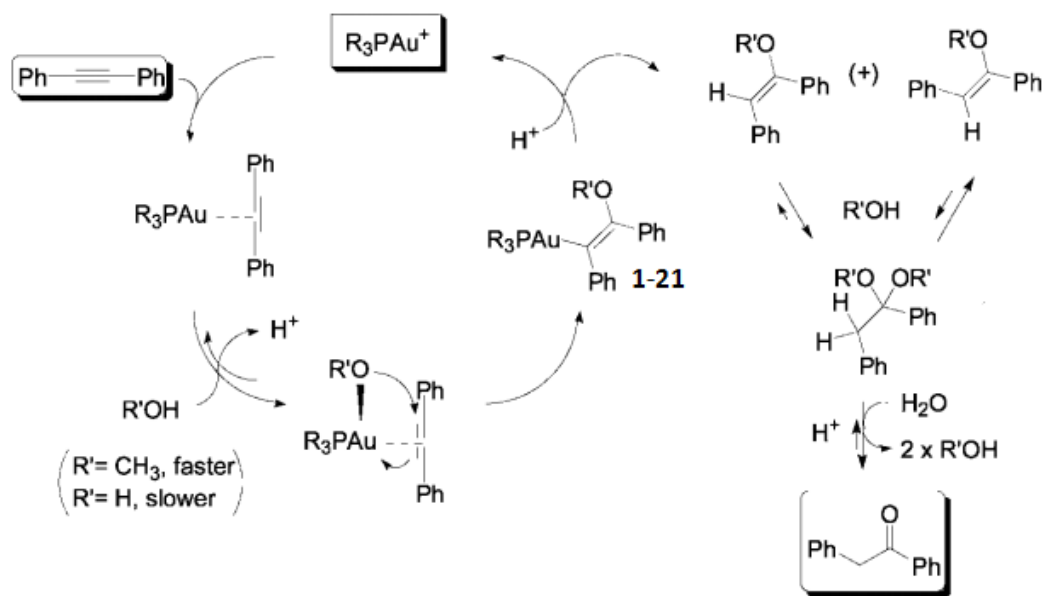
Corma a Leyva následně navrhli odlišný mechanismus adice alkoholu na trojnou vazbu, kde se místo alkoholu aduje alkoxid zlatný za vzniku monoaurovaného vinyl etheru **1-21** (Obr. 1.4.2).<sup>218</sup> Následně se protodeaurací obnovuje katalyzátor a vzniká vinylether, který reaguje s další molekulou alkoholu za vzniku ketalu. Vinylether vzniká rychleji, pokud se použije methanol ve srovnání s použitím vody. Tvrdí, že koordinace nukleofilu na zlatem aktivovaný komplex alkynu probíhá pomalu a je rychlost určujícím krokem, kdežto protodeaurace probíhá rychleji.

V roce 2012 Roithová a spolupracovníci pomocí kinetických studií a teoretických výpočtů navrhli, že adice methanolu na trojnou vazbu probíhá přes mechanismus duální aktivace, což znamená, že se methanol aduje na zlatem aktivovanou trojnou vazbu ve formě methoxidu zlatného, čímž vznikají *gem*-diaurované intermediáty (Obr. 1.4.3).<sup>71</sup> Pomocí hmotnostní spektrometrie určili poločas života těchto intermediátů a jejich strukturu potvrdili pomocí infračervené multifotonové disociační spektroskopie a teoretických výpočtů.

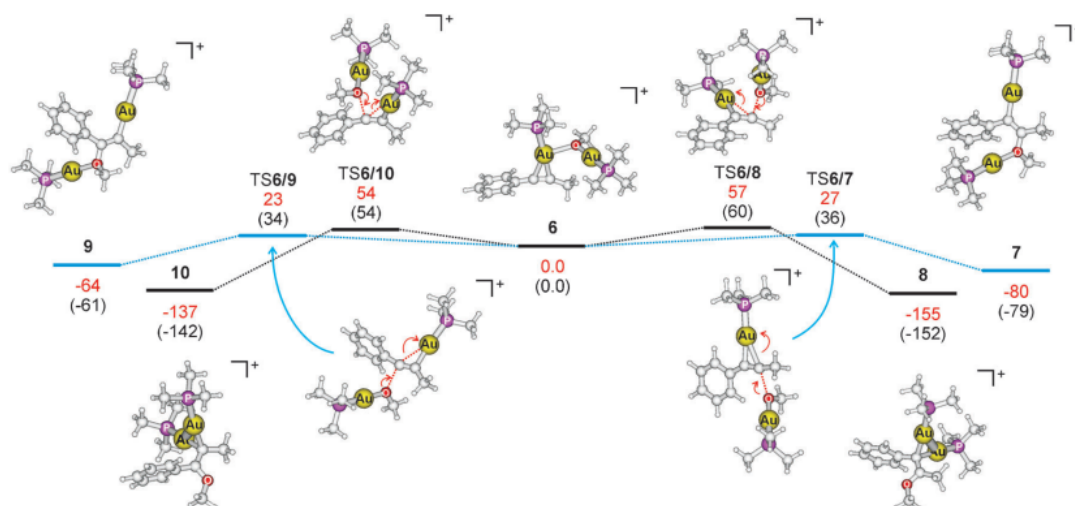




Obrázek 1.4.1: Mechanismus adice methanolu na propyn katalyzovaná kationtem  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)]^+$  navržený Telesem a spolupracovníky.<sup>216</sup>



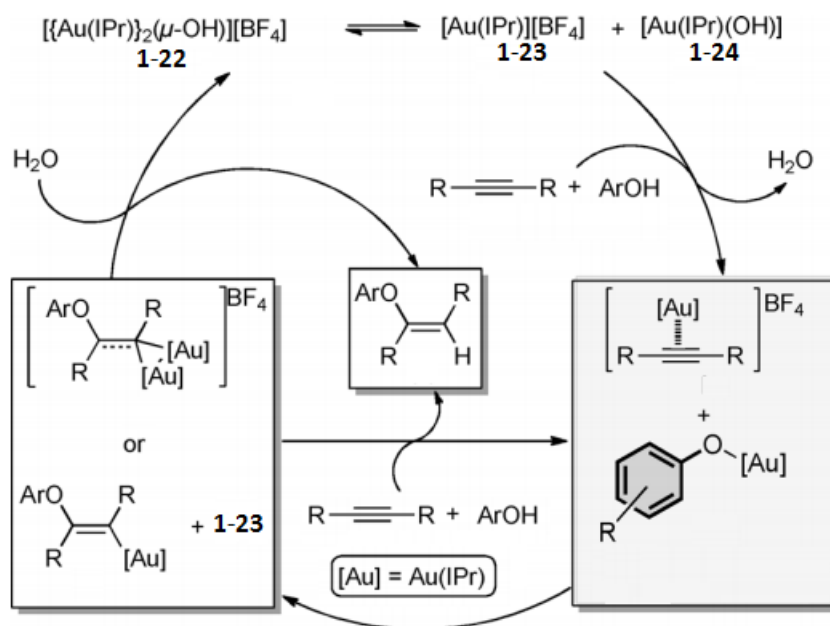
Obrázek 1.4.2: Mechanismus adice alkoholu nebo vody na alkyne navržený Cormou a Leyvou.<sup>218</sup>



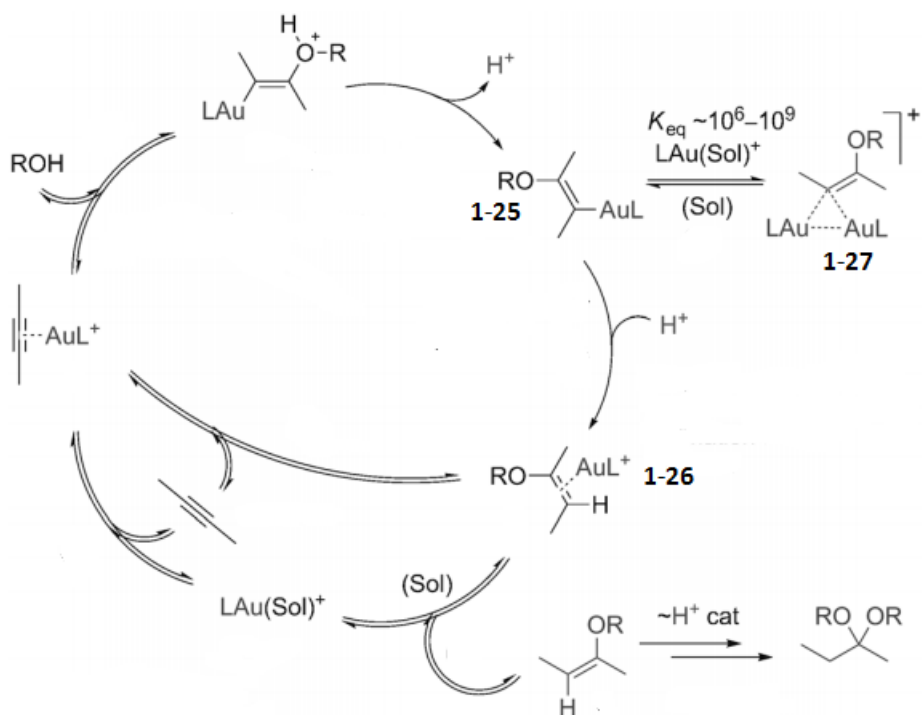
Obrázek 1.4.3: Hyperplocha potenciální energie (mPW1PW91/cc-pVDZ:LanL2DZ(Au)) pro reakci 1-fenylpropynu s  $[\text{Au}(\text{OMe})(\text{PMe}_3)]$  katalyzovanou kationtem  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)]^+$ . Relativní energie jsou uvedeny v  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  při 298 K v methanolu (červená čísla) a při 0 K v plynné fázi (černá čísla v závorkách).<sup>71</sup>

Duální mechanismus pro adici alkoholů na alkyny navrhuje i Nolan a jeho spolupracovníci (Obr. 1.4.4), kteří použili dinukleární hydroxid zlata **1-22** jako katalyzátor při adici různě substituovaných fenolů na alkyny.<sup>224</sup> Zjistili, že se dinukleární komplex zlata **1-22** rozpadá na Lewisovu kyselinu **1-23** a Brønstedovu bázi **1-24**. A tyto vzniklé komplexy pak nezávisle reagují s alkynem a alkoholem.

Nicméně v roce 2014 Maier a Zhdanko publikovali mechanistickou studii, kde navrhnou, že diaurované intermediáty nejsou aktivní součástí katalytického cyklu a tvoří nežádoucí vedlejší produkt reakce (Obr. 1.4.5).<sup>186</sup> Zjistili, že monoaurovaný vinyl ether **1-25** je velmi reaktivní komplex, který podléhá buď protonaci za vzniku komplexu **1-26** nebo adici dalšího kationtu zlata za vzniku diaurovaného komplexu **1-27**. Ačkoliv vznik diaurovaného komplexu **1-27** je reverzibilní, je to termodynamicky velmi výhodný proces. Tvrdí, že diaurovaný komplex **1-27** nemůže podléhat přímé protodeauraci, a proto tvoří jen inertní vedlejší produkt reakce.



Obrázek 1.4.4: Mechanismus adice alkoholů na alkyne navržený Nolanem a spolupracovníky.<sup>224</sup>



Obrázek 1.4.5: Mechanismus adice alkoholu na alkyne navržený Maierem a Zhdankinem.<sup>186</sup>



# Kapitola 2

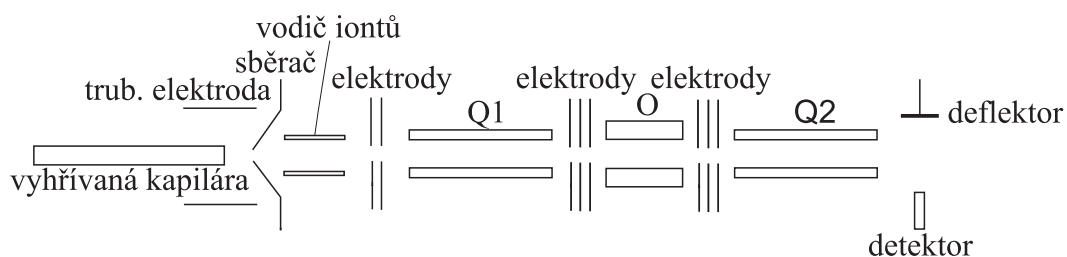
## Metody

### 2.1 Experimentální metody

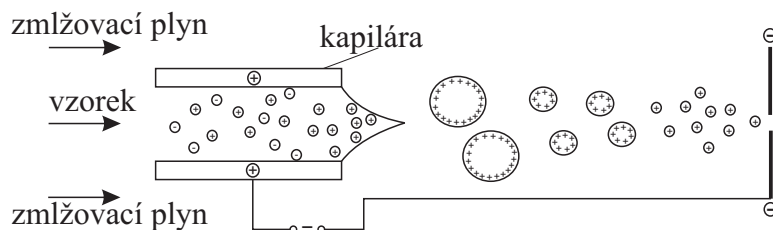
#### 2.1.1 Hmotnostní spektrometrie

Jako hlavní experimentální metodu jsem použila hmotnostní spektrometrii spojenou s elektrosprejovou ionizací. Tuto metodu jsem využila při studiu vazebných energií mezi kovem a substrátem a při zkoumání kinetiky reakcí.

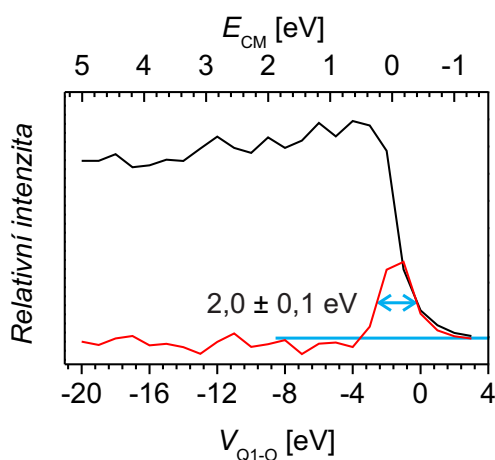
Experimenty jsem prováděla na tandemovém hmotnostním spektrometru Finnigan TSQ 7000 s geometrií QQQ (Q - kvadrupól, O - oktupól), která umožňuje i experimenty MS/MS (Obr. 2.1.1).<sup>225</sup> Ionty jsou v tomto hmotnostním spektrometru tvořeny pomocí elektrosprejové ionizace (Obr. 2.1.2), která představuje jednu z nejpoužívanějších technik ionizace molekul v hmotnostní spektrometrii. Vzorek byl zaváděn do iontového zdroje s průtokem  $0,30 \text{ ml.h}^{-1}$ . Na přívodní kapiláru bylo přiváděno napětí 4,5 kV. Dusík byl používán jako zmlžovací plyn, přičemž jeho tlak se podle optimalizace signálu pohyboval mezi 140 kPa až 270 kPa. Generované ionty procházejí přes vyhřívanou kapiláru (250 °C) a trubicovou elektrodu do kvadrupólového vodiče iontů. Změnou napětí na kapiláře a trubicové elektrodě můžeme měnit podmínky ionizace z tzv. měkkých na



Obrázek 2.1.1: Schéma tandemového hmotnostního spektrometru Finnigan TSQ 7000.



Obrázek 2.1.2: Elektrosprejová ionizace.



Obrázek 2.1.3: Analýza brzdného potenciálu iontu  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)]^+$  ( $m/z$  349) je znázorněna černě. Červeně je zobrazena derivace brzdného potenciálu udávající rozlišovací schopnost kinetické energie, která odpovídá hodnotě  $2,0 \pm 0,1$  eV (šířka píku v polovině jeho výšky, určeno ze tří nezávislých měření).

tvrdé. Při měkké ionizaci se vytváří větší iontové klastry, oproti tomu tvrdá ionizace podporuje tvorbu menších desolvatovaných iontů. První kvadrupól (Q1) slouží buď ke hmotnostní analýze iontů ze zdroje, nebo k hmotnostnímu vybrání jednoho druhu iontů, které dále pokračují do kolizní cely tvořené oktapólem (O). Dceřinné ionty vzniklé v kolizní cele jsou monitorovány pomocí druhého kvadrupólu (Q2). Jako kolizní plyn jsem použila xenon. Typický tlak v hmotnostním spektrometru činil  $3 \cdot 10^{-6}$  mbar a tlak xenonu v kolizní cele byl  $1 \cdot 10^{-4}$  mbar. Iontový proud je měřen pomocí Daly detektoru.

Disociace vyvolaná srážkou (collision-induced dissociation, CID) vybraných mateřských iontů s neutrálními atomy xenonu může být prováděna při různých kolizních energiích, které jsou dány rozdílem potenciálů mezi Q1 a O, který se dá nastavit v roz-

mezi -196 V až +196 V. Rozlišovací schopnost kinetické energie hmotnostně vybraného kationtu je typicky  $2,0 \pm 0,1$  eV (plná šíře v poloviční výšce rozdělení kinetické energie, (Obr. 2.1.3)). Tuto hodnotu jsem určila pomocí analýzy brzdného potenciálu. Inflexní bod na vzrůstu intenzity iontu v závislosti na brzdném potenciálu určuje potenciál oktapólu, který odpovídá nominálně nulové kinetické energii mateřských iontů.

Kolizní energie ( $E_{\text{lab}}$ ) jsem převedla do těžišťové soustavy (center-of-mass,  $E_{\text{CM}}$ ) podle rovnice:

$$E_{\text{CM}} = \frac{m}{m+M} E_{\text{lab}}, \quad (2.1.1)$$

kde  $m$  a  $M$  jsou hmoty atomu xenonu a mateřského iontu.

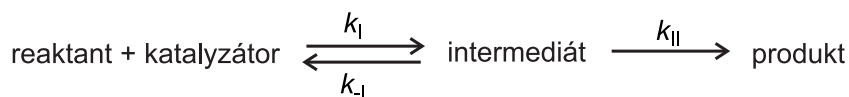
Většinu studovaných iontů jsem generovala z roztoku sledované látky v methanolu. Koncentrace měřených látek se pohybovala v řádu  $10^{-3}$  mol.dm<sup>-3</sup>. Při studiu kinetických dat jsem přesnou přípravu reakční směsi uvedla přímo v dané kapitole.

#### 2.1.1.1 Disociace ligandu vyvolaná srážkou

Sledování změn fragmentace v závislosti na kolizní energii vede k podrobnějším rozpadovým diagramům. Pro jednotlivé fragmentace je možné určit vazebné resp. disociační energie (BDE). Pro analýzu rozpadových diagramů jsem použila program L-CID (ligand collision-induced dissociation, disociace ligandu vyvolaná srážkou), který byl vyvinut Chenem a spolupracovníky pro určování vazebných energií pomocí hmotnostní spektrometrie.<sup>226</sup> Program L-CID simuluje experimentální data na základě elektrostatické teorie, statistické teorie rychlostí a Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus teorie. Do vstupního souboru se uvádějí tyto parametry: hmota mateřského iontu, hmota kolizního plynu, polarizabilita kolizního plynu, rozlišení kinetické energie mateřského iontu, teplota a počet vibračních stupňů volnosti mateřského iontu ( $N_{\text{vib}}$ ), počet volných rotorů v mateřském iontu ( $N_{\text{rot}}$ ), statistický počet pokusů pro metodu Monte-Carlo a typ tranzitního stavu, který může být buď „tight“ nebo „loose“. Já jsem pro všechny studované komplexy použila typ tranzitního stavu „loose“, protože ve všech studovaných komplexech docházelo k prosté disociaci. Typ tranzitního stavu „tight“ se používá, pokud v průběhu disociace dochází např. k přesmykům.

#### 2.1.1.2 Zpožděné značení reaktantu

Metoda ESI-MS může být využita při studování různých reakcí, jak jsem ukázala v úvodu této práce. Nicméně je důležité uvědomit si limity této metody. Jednou z nevýhod ESI-MS je to, že nemůžeme relativní intenzity píků v hmotnostním spektru



Obrázek 2.1.4: Schéma modelové reakce.

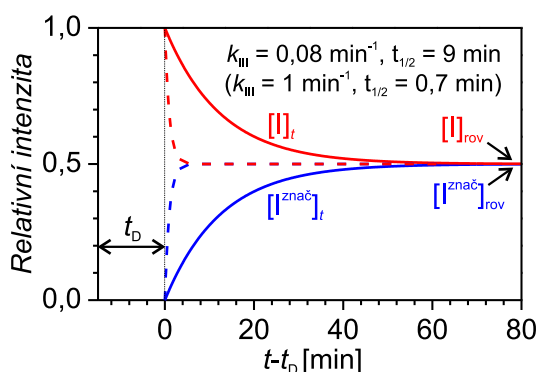
porovnávat s koncentracemi jednotlivých složek ve sprejovaném roztoku. Nicméně změny koncentrací jednotlivých složek v roztoku mohou být sledovány nepřímou.

V naší laboratoři jsme vyvinuli novou metodu pro studium reakčních intermediátů pomocí ESI-MS.<sup>71</sup> Tato metoda je založena na časosběrném sledování reakční směsi, která obsahuje izotopicky značený a neznačený reaktant. V hmotnostním spektru takové směsi můžeme sledovat dvojici píků pro ionty obsahující reaktant, což znamená, že jeden z dvojice iontů obsahuje značený reaktant a druhý obsahuje neznačený reaktant. Předpokládáme, že izotopické značení nemá vliv na efektivitu, s jakou probíhá ionizace značených a neznačených iontů. Klíčovým trikem je časové zpoždění  $t_D$ , s jakým je značený reaktant přidán do reakční směsi. Poté časová závislost intenzit značeného a neznačeného iontu vlastně odráží kinetiku vzniku a zániku tohoto iontu, který může představovat intermediát reakce. Celkové intenzity zde nejsou důležité, protože pracujeme pouze s relativní změnou signálů značeného a neznačeného iontu vůči sobě. Abychom mohli matematicky popsat získaná experimentální data, použili jsme jednoduchý kinetický model, kde předpokládáme reakci prvního řádu mezi katalyzátorem (K) a reaktantem (R), která vede ve vzniku intermediátu (I) (Obr. 2.1.4). Z intermediátu následně vzniká produkt (P). Tento jednoduchý kinetický model může být dále upravován podle složitosti studovaného systému. Nicméně naším cílem bylo představit tuto metodu s použitím tohoto jednoduchého modelu, kde předpokládáme, že vznik i zánik intermediátu (I) může být popsán pomocí aproximace stacionárního stavu. Poté platí rovnice:

$$k_I[R][K] = (k_{-I} + k_{II})[I]_{\text{rov}}, \quad (2.1.2)$$

kde  $[I]_{\text{rov}}$  představuje rovnovážnou koncentraci intermediátu. Rovnovážná koncentrace intermediátu  $[I]_{\text{rov}}$  se ustanoví po nějaké době, co jsme reakční směs obsahující neznačený reaktant (R) nechali reagovat po čas zpoždění  $t_D$ . Po čase  $t_D$  je k reakční směsi přidán značený reaktant ( $R^{\text{znač}}$ ). Přidáním značeného reaktantu ( $R^{\text{znač}}$ ) jsme reakční směs vyvedli z rovnováhy. Po přidání značeného reaktantu ( $R^{\text{znač}}$ ) začneme reakční směs sledovat pomocí ESI-MS a zjišťovat intenzity neznačeného (I) a značeného ( $I^{\text{znač}}$ ) intermediátu (Obr. 2.1.5). Časovou závislost signálů odpovídajících I a  $I^{\text{znač}}$ , která odráží, jak rychle dojde znovu k vytvoření podmínek stacionárního stavu,





Obrázek 2.1.5: Ideální časová závislost ESI-MS signálů značených a neznačených intermediátů s poločasy života 9 minut (plná čára) a 0,7 minut (přerušovaná čára). Značený intermediát ( $I^{\text{znač}}$ ) byl přidán do reakční směsi po čase zpoždění  $t_D$ .

můžeme popsat rovnicí:

$$\frac{d[I]}{dt} = (k_{-I} + k_{II})[I]_{\text{rov}} - (k_{-I} + k_{II})[I] = k_{III}([I]_{\text{rov}} - [I]), \quad (2.1.3)$$

kde  $k_{III}$  je  $k_{-I} + k_{II}$ . V momentě přidání značeného reaktantu ( $R^{\text{znač}}$ ) je relativní koncentrace značeného intermediátu nula ( $[I^{\text{znač}}] = 0$ ). Pokud normalizujeme součet koncentrace značeného a neznačeného intermediátu na jedna ( $[I] + [I^{\text{znač}}] = 1$ ), můžeme časovou závislost intenzit signálů  $I$  a  $I^{\text{znač}}$  (červené a modré křivky v Obr. 2.1.5) popsat rovnicemi:

$$[I]_t = e^{-k_{III}t} + [I]_{\text{rov}}(1 - e^{-k_{III}t}) \quad (2.1.4)$$

$$[I^{\text{znač}}]_t = [I^{\text{znač}}]_{\text{rov}}(1 - e^{-k_{III}t}) \quad (2.1.5)$$

V ideálním případě se hodnoty pro rovnovážnou koncentraci značeného a neznačeného intermediátu rovnají jedné polovině ( $[I]_{\text{rov}} = [I^{\text{znač}}]_{\text{rov}} = 0,5$ ). Nicméně v reálném případě je možné obě tyto hodnoty získat fitem experimentálních dat a tím určit přesný poměr značeného a neznačeného intermediátů v dané reakční směsi. Poločas života daného intermediátu je poté možné určit pomocí rovnice:

$$t_{1/2} = \ln 2 / k_{III} \quad (2.1.6)$$

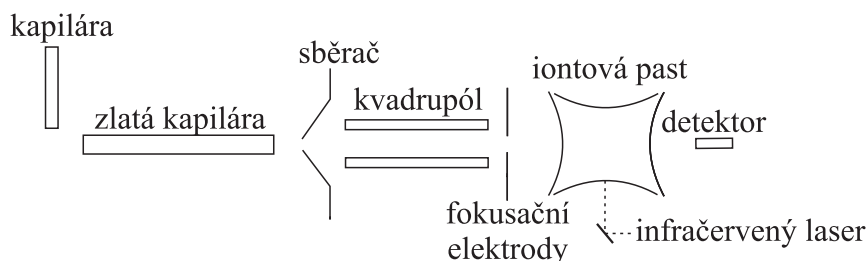
Rychlost vzniku intermediátů, která je daná rychlostní konstantou  $k_I$ , nemá vliv na tvar získaných křivek (Obr. 2.1.5), pokud předpokládáme, že značený i neznačený intermediát vzniká stejnou rychlostí. I přes svou jednoduchost má tato metoda některá

omezení. Nemůžeme například pomocí této metody studovat intermediáty, jejichž poločas života je příliš krátký. Spuštění experimentu na hmotnostním spektrometru trvá typicky několik desítek sekund. Pokud je poločas života intermediátu kratší, v čase spuštění měření pozorujeme už jen poměr značeného a neznačeného intermediátu velice blízký rovnovážnému, t.j. s prakticky neměřitelným časovým vývojem. Tento případ je ilustrován na příkladě intermediátu s poločasem života 1 minuta na Obr. 2.1.5 (přerušované křivky). Dále musíme předpokládat, že značení reaktantu nemá vliv na rychlost studované reakce, což znamená, že značený i neznačený reaktant reaguje se stejnou rychlostní konstantou. Nezáleží také na tom v jakém uspořádání experiment provádíme, tedy jestli přidáváme značený reaktant k neznačenému nebo naopak. Já v této práci provádím experimenty tak, že po čase  $t_D$  přidávám značený reaktant. Nicméně experimenty jsem prováděla i v opačném uspořádání a výsledky byly totožné.

## 2.1.2 Infračervená multifotonová disociační spektroskopie

Infračervená multifotonová disociační (IČMFD) spektroskopie se používá při určování struktury iontů v plynné fázi. Je založena na hmotnostně spektrometrické detekci fragmentů v plynné fázi, které vznikají po absorpci infračervených fotonů mateřským iontem. Vynesením závislosti fragmentačního výtěžku na vlnové délce infračervených fotonů získáme IČMFD spektrum. Principiálně může být detekována i fragmentace jedné molekuly, díky čemuž je IČMFD velmi citlivá metoda. Nicméně IČMFD spektroskopie, jak už vyplývá z názvu, má multifotonový charakter, takže intenzity píků nemusí odpovídat intenzitám píků získaných běžnou infračervenou spektroskopií. To je způsobeno tím, že ionty musí absorbovat několik fotonů, aby došlo k disociaci. Když ion absorbuje první foton jeho vibrační stav se změní. Následně je energie absorbovaného fotonu redistribuovaná do všech vnitřních stupňů volnosti iontu a vibrační stav se vrátí na původní hodnotu. Tento proces je několikrát opakován tak dlouho, dokud absorbovaná energie není dost velká na to, aby došlo k rozštěpení nejslabší vazby. IČMFD spektra jsou poté porovnávána s teoreticky vypočítanými infračervenými spektry. Díky tomuto přístupu je možné určit přesnou strukturu iontů v plynné fázi.<sup>227–229</sup>

IČMFD spektra jsem měřila v laboratoři CLIO (Center Laser Infrarouge d'Orsay) v Paříži.<sup>230</sup> IČMFD spektroskopie využívá infračerveného laseru na volných elektronech (FEL - free electron laser), který pracoval při energii elektronů 44 MeV a poskytoval záření s energií fotonů v rozmezí vlnočtů 1000 - 1900  $\text{cm}^{-1}$ . Záření laseru je přivedeno do hmotnostního spektrometru Bruker Esquire 3000. Ionty jsou generovány pomocí elektrosprejové ionizace. Jako hmotnostní analyzátor zde slouží iontová past (Obr. 2.1.6).



Obrázek 2.1.6: Schéma hmotnostního spektrometru s iontovou pastí spojeným s infračerveným laserem.

Fragmentace mateřských iontů byla vyvolána 5 - 10 laserovými makropulzy v 8  $\mu\text{s}$  intervalu. IČMFD spektrum bylo získáno ze závislosti fragmentačního výtěžku na vlnové délce infračerveného světla. Zde reprezentované IČMFD spektra jsou průměrem dvou nezávisle měřených původních IČMFD spekter. Každý bod v původním IČMFD spektru při určité vlnové délce byl získán zprůměrováním čtyř fragmentačních spekter. Každé hmotnostní spektrum bylo získáno z průměru pěti měření. Většinu studovaných iontů jsem generovala z roztoku sledované látky v methanolu. Koncentrace měřených látek se pohybovala v řádu  $10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$ .

### 2.1.3 Nukleární magnetická rezonanční spektroskopie

NMR spektra jsem měřila na přístroji Varian NMR System 300 MHz v roztoku  $\text{CD}_3\text{OD}$ . Jako vnitřní standard jsem použila  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ . Přípravy konkrétních reakčních směsí jsem uvedla přímo v dané kapitole. Pro zpracování NMR dat jsem použila program ACD NMR Processor. Numerické řešení diferenciálních rovnic pro daný kinetický model a fitování experimentálních dat volnými parametry modelu jsem prováděla pomocí programu GNU Octave.<sup>231</sup>

## 2.2 Teoretické metody

### 2.2.1 Kvantově chemické výpočty

Pro kvantově chemické výpočty jsem využila program Gaussian 09,<sup>232</sup> který jsem spouštěla na laboratorním klastru počítačů se standardním softwarovým vybavením. Použila jsem metodu funkcionálu hustoty (DFT). DFT je alternativou k ab initio metodám a její základní myšlenka spočívá v tom, že ve výpočtech vychází z elektronové hustoty místo z vlnové funkce. Toto zjednodušení umožňuje získání poměrně přesných

výsledků i pro velké systémy, kde použití přesných ab initio metod vede k neúměrně dlouhým výpočetním dobám.

Pro určování vazebných energií a pro získání teoretických infračervených spekter jsem použila hybridní funkcionál mPW1PW91.<sup>233,234</sup> Bylo ukázáno, že použití tohoto hybridního funkcionálu pro komplexy obsahující  $\text{Au(PMe}_3\text{)}^+$  vede k dobré shodě mezi experimentálními a teoretickými výsledky.<sup>71</sup> Pro studium mechanismu adice methanolu na alkyny jsem použila hybridní funkcionál B3LYP<sup>235,236</sup> s empirickou korekcí disperzních interakcí D3.<sup>237</sup> V tomto případě jsem studovala komplexy obsahující  $\text{Au(PPh}_3\text{)}^+$  a  $\text{Au(IPr)}^+$ , kde mohou hrát disperzní interakce velkou roli. Hybridní funkcionál mPW1PW91 jsem nemohla použít, protože pro něj nejsou definovány parametry pro empirickou korekci disperzních interakcí D3. Detailní popis použitých metod a bází jsem uvedla přímo v dané kapitole. Geometrie a energie všech optimalizovaných struktur jsou součástí přílohy v elektronické podobě této práce.

## Kapitola 3

### Interakce zlatného kationtu

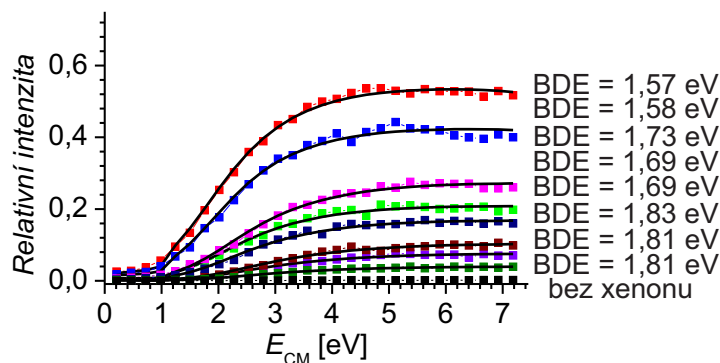
### $\text{Au}(\text{PMe}_3)^+$ s nenasycenými uhlovodíky

Tato kapitola pojednává o studiu  $\pi$ -komplexů zlata, které hrají důležitou roli v mechanismu reakcí katalyzovaných zlatem. Tvorba těchto komplexů představuje první krok v reakčním mechanismu, kdy dochází k aktivaci násobných CC vazeb pomocí koordinace zlata, které se chová jako Lewisova kyselina. Mým cílem bylo určit vazebné energie mezi nenasycenými uhlovodíky (benzen, pent-1-en, pent-1-yn, pent-2-yn, fenylacetylen, cyklookten, cyklookta-1,5-dien a cyklookta-1,3-dien) a  $\text{Au}(\text{PMe}_3)^+$ . Interakci mezi zlatným kationtem a násobnými CC vazbami jsem studovala pomocí hmotnostní spektrometrie. Experimentální výsledky jsem poté porovnála s teoreticky vypočítanými vazebnými energiemi.

#### 3.1 Experimentální výsledky

Pro určení vazebných energií mezi nenasycenými uhlovodíky a  $\text{Au}(\text{PMe}_3)^+$  jsem jako experimentální metodu použila hmotnostní spektrometrii. Ionty jsem generovala pomocí elektrosprejové ionizace (ESI) methanolového roztoku  $\text{AuCl}(\text{PMe}_3)$  a nenasycených uhlovodíků  $\text{C}_n\text{H}_m$  (benzen, pent-1-en, pent-1-yn, pent-2-yn, fenylacetylen, cyklookten, cyklookta-1,5-dien nebo cyklookta-1,3-dien). Prvním kvadrupólem jsem vybrala ionty odpovídající komplexu  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)(\text{C}_n\text{H}_m)]^+$ . Vybrané ionty byly disociovány v kolizní cele srážkou s neutrálními atomy xenonu. Docházelo k ztrátě nenasyceného uhlovodíku ( $\text{C}_n\text{H}_m$ ):





Obrázek 3.1.1: Vliv tlaku xenonu na určení vazebné energie u komplexu  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)(\text{styren})]^+$ . Symboly znázorňují závislost fragmentace iontů na kolizní energii. Body odpovídající červeným symbolům jsem měřila při použití nejvyššího tlaku xenonu. Body odpovídající černým symbolům jsem měřila bez použití xenonu. Černou čarou jsou znázorněny fity získané pomocí programu L-CID (typ tranzitního stavu - „loose“).

Pro správné určení vazebné energie je nutné, aby měření probíhalo v podmínkách jedné srážky studovaného komplexu a xenonu. Tyto podmínky jsou splněny jen při velmi nízkých tlacích xenonu. Vliv tlaku na určení vazebné energie jsem zkoumala pro komplex  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)(\text{styren})]^+$  (Obr. 3.1.1). Jak je zřejmé z Obr. 3.1.1 při vyšších tlacích dochází k podhodnocení vazebné energie, které je způsobené srážkami s více než jedním atomem xenonu. Z tohoto důvodu jsem všechna měření prováděla s takovým tlakem xenonu, že úbytek mateřského iontu při kolizní energii  $E_{\text{lab}} = 30$  V nebyl větší než 10%. Ionty, které vznikaly po srážce s xenonem jsem analyzovala pomocí druhého kvadrupólu. Kolizní energii jsem měnila pomocí rozdílu potenciálů mezi Q1 a O v rozmezí 0 – 196 V. Sledováním změn fragmentace v závislosti na kolizní energii jsem získala podrobnější rozpadové diagramy pro všechny studované komplexy (Obr. 3.1.2 a Obr. 3.1.3). Pro jednotlivé fragmentace je možné určit vazebné energie (BDE). Pro analýzu rozpadových diagramů jsem použila program L-CID (ligand collision-induced dissociation, disociace ligandu vyvolaná srážkou).<sup>226</sup> Parametry pro program L-CID jsem uvedla pro každý studovaný komplex v Tab. 3.1.1. Pomocí tohoto programu jsem získala vazebné energie mezi nenasycenými uhlovodíky (benzen, styren, pent-1-en, pent-1-yn, pent-2-yn, fenylacetylen, cyklookten, cyklookta-1,5-dien nebo cyklookta-1,3-dien) a  $\text{Au}(\text{PMe}_3)^+$  (Tab. 3.1.2). CID spektra v závislosti na kolizní energii jsem pro každý komplex změřila šestkrát. Každý experimentální bod jsem získala z průměru 25 spekter. Směrodatná odchylka série měření vazebných energií byla pro každý komplex menší než 0,07 eV. Abych snížila efekt rozdělení kinetické energie stejně tak

Tabulka 3.1.1: Parametry pro L-CID program pro studované komplexy  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)(\text{C}_n\text{H}_m)]^+$ .<sup>a</sup>

$\text{C}_n\text{H}_m$	$N_{\text{vib}}^{\text{b}}$	$N_{\text{rot}}^{\text{c}}$
benzen	72	4
styren	84	5
pent-1-en	81	7
pent-1-yn	75	7
pent-2-yn	75	6
fenylacetylen	78	5
cyklookten	102	4
cyklookta-1,5-dien	96	4
cyklookta-1,3-dien	96	4

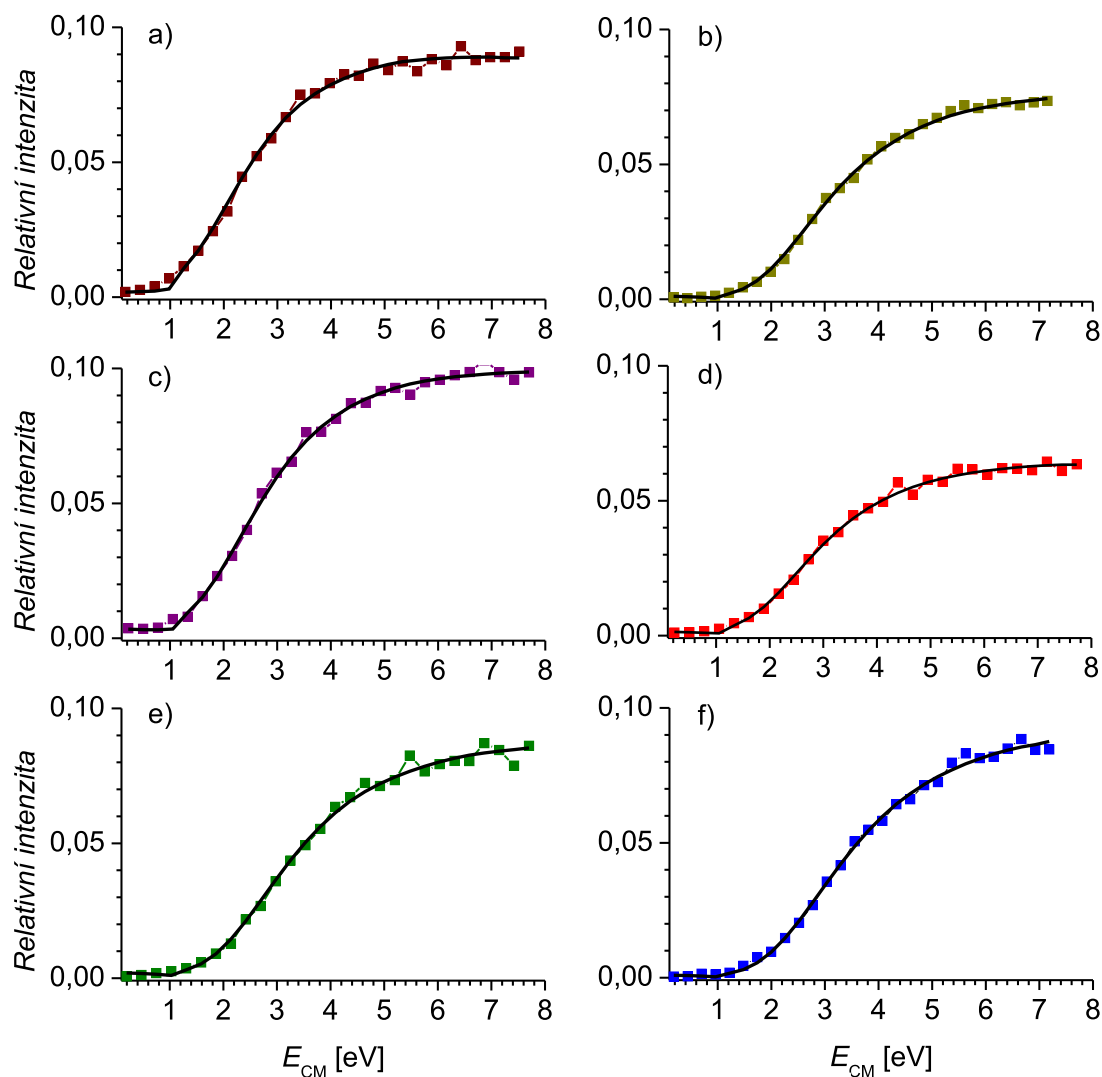
<sup>a</sup>Rozdělení kinetické energie bylo 2 eV (Obr. 2.1.3), teplota iontů (daná teplotou kapiláry) byla 473,15 K, statistický počet pokusů pro metodu Monte-Carlo byl 25 000, tranzitní stav byl nastaven jako “loose”.

<sup>b</sup> $N_{\text{vib}}$  je počet vibračních stupňů volnosti mateřského iontu.

<sup>c</sup> $N_{\text{rot}}$  je počet volných rotorů v mateřském iontu.

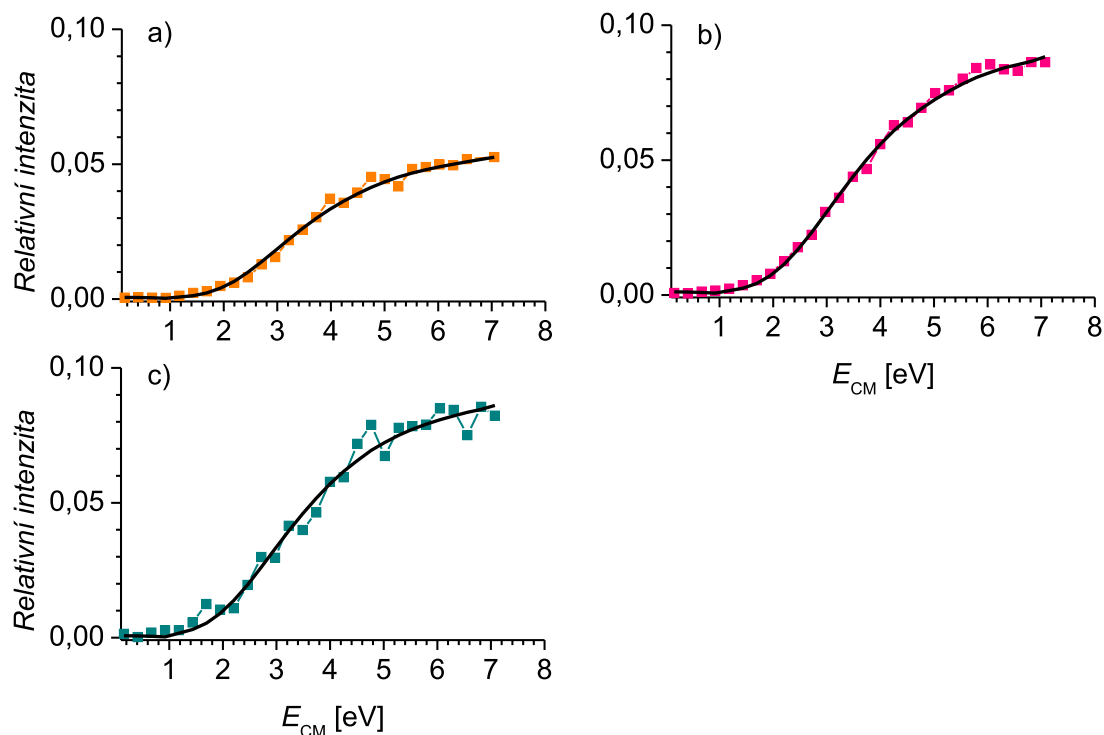
vnitřní energie iontů na určení vazebné energie, zachovala jsem ionizační podmínky pro všechny měření konstantní.

Pomocí hmotnostní spektrometrie jsem také studovala výměnné reakce u komplexů  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)(\text{C}_n\text{H}_m)]^+$ , kde  $\text{C}_n\text{H}_m$  je benzen, styren, pent-1-en, pent-1-yn, pent-2-yn, cyklookten, cyklookta-1,5-dien nebo cyklookta-1,3-dien, s fenylacetylenem. Fenylacetylen jsem si vybrala jako reaktant pro výměnné reakce z toho důvodu, že jeho vazebná energie k  $\text{Au}(\text{PMe}_3)^+$  je uprostřed mezi všemi určenými vazebnými energiemi pro ostatní studované nenasycené uhlovodíky. Prvním kvadrupólem jsem nejdříve vybrala studovaný komplex  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)(\text{C}_n\text{H}_m)]^+$ . Tento ion jsem poté v kolizní cele srážela s fenylacetylenem při nulové kolizní energii (Rov. 3.1.2). Druhým kvadrupólem jsem sledovala produkty výměnné reakce. Tlak fenylacetylenu v kolizní cele byl pro všechny experimenty 0,2 mTorr. Reakční rychlost výměny  $k_i$  byla normalizovaná na reakční rychlost  $k_{\text{MeOH}}$  výměny methanolu za fenylacetylen v komplexu  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)(\text{CH}_3\text{OH})]^+$  (Rov. 3.1.3). Tento ion jsem našla ve všech spektrech zkoumaných látek. Referenční výměnnou reakcí mezi methanolem a fenylacetylenem jsem snižovala efekt možného měnícího se tlaku fenylacetylenu. Díky tomu jsem mohla výsledné relativní rychlostní konstanty  $k_{\text{rel}}$  (Rov. 3.1.4) porovnávat pro jednotlivé nenasycené uhlovodíky mezi sebou. Pro každou výměnu jsem provedla sérii osmi nezávisle měřených experimentů (Tab. 3.1.3).



Obrázek 3.1.2: Rozpadové diagramy komplexů a)  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)(\text{benzen})]^+$ , b)  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)(\text{styren})]^+$ , c)  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)(\text{pent-1-ene})]^+$ , d)  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)(\text{pent-1-yn})]^+$ , e)  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)(\text{pent-2-yn})]^+$  a f)  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)(\text{fenylacetylen})]^+$  v závislosti na kolizní energii. Experimentální data jsem znázornila symboly. Plnou čarou jsem znázornila fity získané pomocí L-CID programu (typ tranzitního stavu – „loose“).





Obrázek 3.1.3: Rozpadové diagramy komplexu a)  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)(\text{cyklookten})]^+$ , b)  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)(\text{cyklookta-1,5-dien})]^+$  a c)  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)(\text{cyklookta-1,3-dien})]^+$  v závislosti na kolizní energii. Experimentální data jsem znázornila symboly. Plnou čarou jsem znázornila fity získané pomocí L-CID programu (typ tranzitního stavu – „loose“).

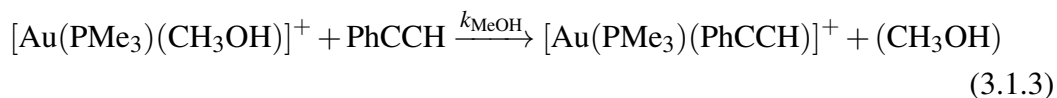
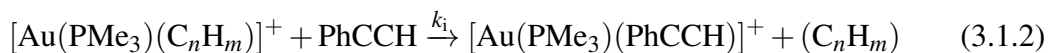
Tabulka 3.1.2: Experimentální vazebné energie v eV pro ztrátu  $\text{C}_n\text{H}_m$  z komplexu  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)(\text{C}_n\text{H}_m)]^+$  určené pomocí L-CID programu.

$\text{C}_n\text{H}_m$	1	2	3	4	5	6	průměr
benzen	1,64	1,68	1,69	1,73	1,68	1,68	$1,68 \pm 0,03$
styren	1,81	1,81	1,83	1,87	1,85	1,91	$1,85 \pm 0,04$
pent-1-en	1,84	1,81	1,75	1,90	1,81	1,82	$1,82 \pm 0,05$
pent-1-yn	1,81	1,85	1,91	1,89	1,91	1,90	$1,88 \pm 0,07$
pent-2-yn	1,87	1,95	1,90	1,91	1,88	1,96	$1,91 \pm 0,04$
fenylacetylen	1,87	1,89	1,94	1,84	1,86	1,84	$1,87 \pm 0,04$
cyklookten	1,91	1,86	1,90	1,88	1,89	1,92	$1,89 \pm 0,02$
cyklookta-1,5-dien	1,93	1,90	1,91	1,98	1,91	1,92	$1,93 \pm 0,03$
cyklookta-1,3-dien	1,79	1,81	1,81	1,81	1,83	1,88	$1,83 \pm 0,03$

Tabulka 3.1.3: Relativní rychlostní konstanty  $k_{\text{rel}}$  pro výměnné reakce mezi  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)(\text{C}_n\text{H}_m)]^+$  a fenylacetylenem.<sup>a</sup>

$C_nH_m$	1	2	3	4
benzen	0,468	0,452	0,451	0,463
styren	0,384	0,444	0,421	0,445
pent-1-en	0,331	0,316	0,272	0,269
pent-1-yn	0,112	0,115	0,134	0,138
pent-2-yn	0,015	0,014	0,12	0,016
cyklookten	0,018	0,017	0,016	0,022
cyklookta-1,5-dien	0,006	0,006	0,005	0,008
cyklookta-1,3-dien	0,071	0,074	0,067	0,073

$C_nH_m$	5	6	7	8	průměr
benzen	0,441	0,496	0,460	0,456	$0,461 \pm 0,017$
styren	0,429	0,442	0,468	0,448	$0,435 \pm 0,025$
pent-1-en	0,328	0,338	0,324	0,341	$0,315 \pm 0,029$
pent-1-yn	0,134	0,138	0,123	0,140	$0,129 \pm 0,011$
pent-2-yn	0,014	0,014	0,017	0,015	$0,015 \pm 0,002$
cyklookten	0,019	0,017	0,018	0,015	$0,018 \pm 0,002$
cyklookta-1,5-dien	0,004	0,010	0,003	0,007	$0,006 \pm 0,002$
cyklookta-1,3-dien	0,061	0,085	0,072	0,077	$0,072 \pm 0,007$

<sup>a</sup>Tlaku fenylacetyleny v kolizní cele byl 0,2 mTorr.


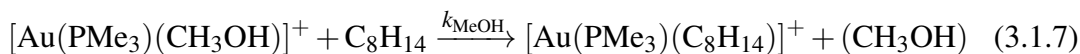
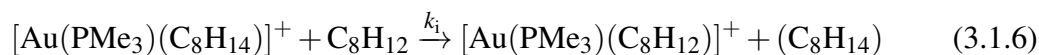
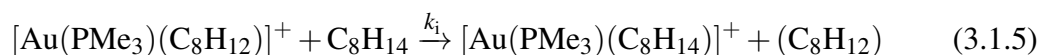
$$k_{\text{rel}} = \frac{k_i}{k_{\text{MeOH}}} \quad (3.1.4)$$

Zkoumala jsem také výměnné reakce mezi cyklooktadieny a cyklooktenem. Jako reaktant v kolizní cele jsem použila jak cyklookten, tak i oba cyklooktadieny (Rov. 3.1.5 a Rov. 3.1.6). Rychlostní konstantu jsem znovu normalizovala na výměnu methanolu za reaktant v kolizní cele v komplexu  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)(\text{CH}_3\text{OH})]^+$  (Rov. 3.1.7 a Rov. 3.1.8). Tlak neutrálního reaktantu v kolizní cele jsem opět udržovala na 0,2 mTorr. Pro každou výměnu jsem provedla sérii osmi nezávisle měřených experimentů (Tab. 3.1.4).

Tabulka 3.1.4: Relativní rychlostní konstanty  $k_{\text{rel}}$  pro výměnné reakce mezi  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)(\text{C}_n\text{H}_m)]^+$  a cyklooktenem, cyklookta-1,3-dienem nebo cyklookta-1,5-dienem.<sup>a</sup>

( $\text{C}_n\text{H}_m$ )	cyklookten	cyklookten	cyklookta-1,3-dien	cyklookta-1,5-dien
reaktant	cyklookta-1,3-dien	cyklookta-1,5-dien	cyklookten	cyklookten
1	0,07	0,09	0,15	0,07
2	0,06	0,11	0,16	0,06
3	0,07	0,11	0,20	0,06
4	0,07	0,09	0,18	0,06
5	0,05	0,10	0,20	0,07
6	0,05	0,10	0,20	0,08
7	0,07	0,09	0,20	0,08
8	0,07	0,10	0,19	0,08
průměr	$0,06 \pm 0,01$	$0,10 \pm 0,01$	$0,19 \pm 0,02$	$0,07 \pm 0,01$

<sup>a</sup>Tlak neutrálního reaktantu v kolizní cele byl 0,2 mTorr.

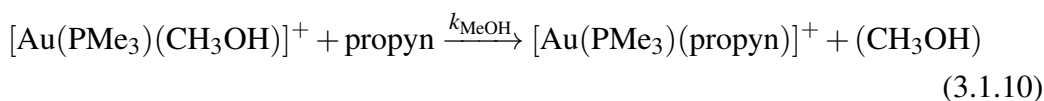
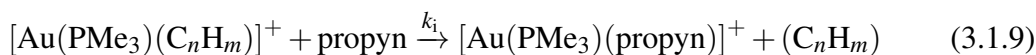


Dále jsem studovala výměnné reakce pro malé nenasycené uhlovodíky (acetylen, ethylen a buta-1,3-dien) v komplexech  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)(\text{C}_n\text{H}_m)]^+$  (Tab. 3.1.5). Jako neutrální reaktant v kolizní cele jsem použila propyn (Rov. 3.1.9). Rychlostní konstantu jsem znovu normalizovala na výměnnou reakci v komplexu  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)(\text{CH}_3\text{OH})]^+$  (Rov. 3.1.10). Pro potvrzení výsledků pro malé nenasycené uhlovodíky jsem provedla sérii experimentů s acetylenem, ethylenem a buta-1,3-dienem jako neutrálními reaktanty v kolizní cele (Tab. 3.1.6).

Tabulka 3.1.5: Relativní rychlostní konstanty  $k_{\text{rel}}$  pro výměnné reakce mezi  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)(\text{C}_n\text{H}_m)]^+$  a propynem.<sup>a</sup>

$(\text{C}_n\text{H}_m)$	acetylen	ethylen	buta-1,3-dien
1	0,46	0,36	0,11
2	0,50	0,40	0,12
3	0,49	0,52	0,08
4	0,50	0,39	0,10
5	0,56	0,41	0,10
6	0,48	0,43	0,11
7	0,51	0,39	0,11
8	0,62	0,37	0,12
průměr	$0,52 \pm 0,05$	$0,41 \pm 0,05$	$0,11 \pm 0,01$

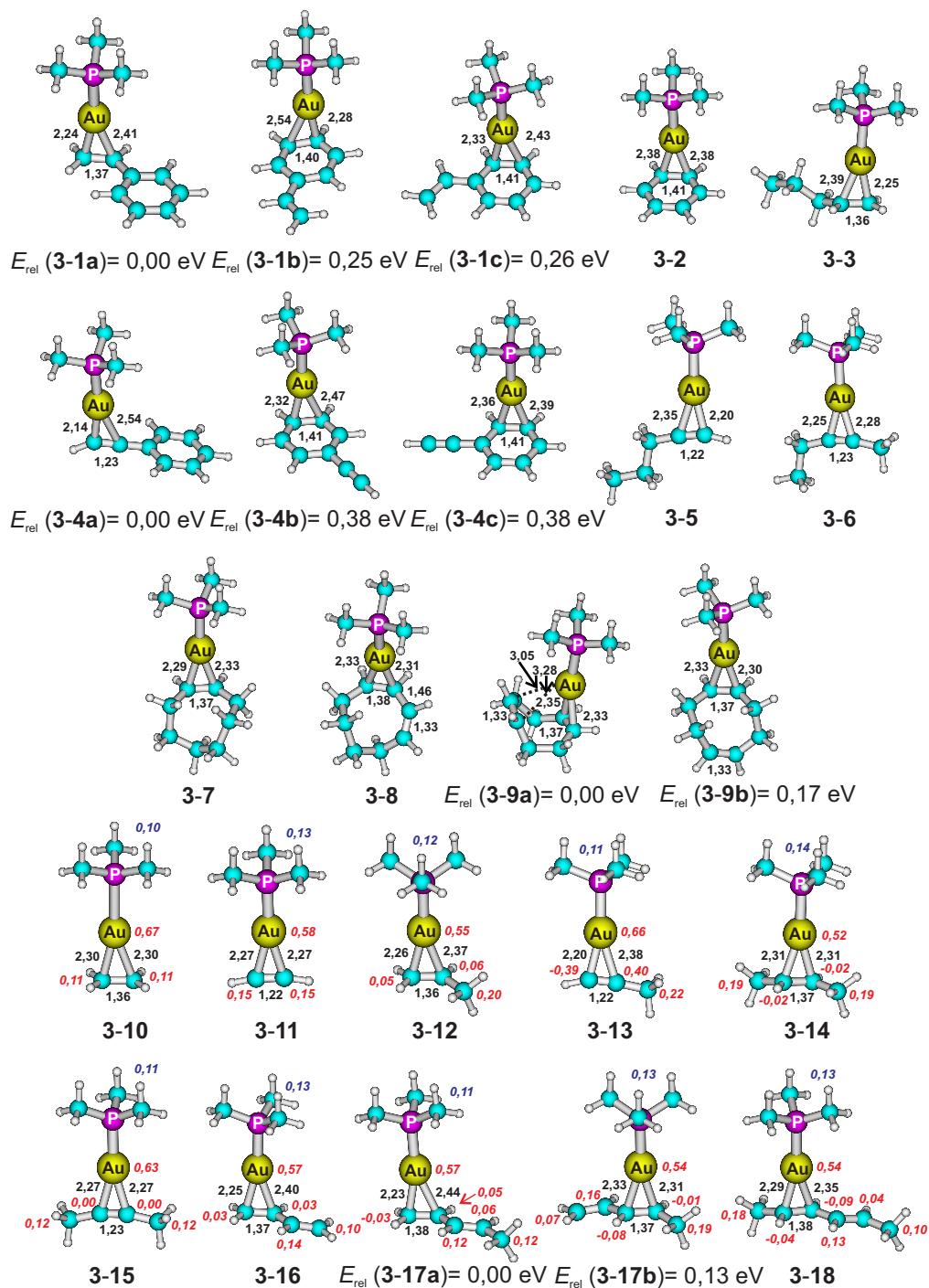
<sup>a</sup>Tlak propynu v kolizní cele byl 0,2 mTorr.



## 3.2 Teoretické výsledky

Teoretické výpočty jsem použila pro určení struktury komplexů  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)(\text{C}_n\text{H}_m)]^+$  a vazebných energií mezi  $\text{C}_n\text{H}_m$  a  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)]^+$ . Optimalizované struktury a jejich energie jsem získala s použitím hybridního funkcionálu mPW1PW91<sup>233,234</sup> s bází cc-pVTZ pro atomy C, H a P a pro atom Au jsem použila pseudopotenciál LanL2DZ (cc-pVTZ:LanL2DZ). Všechny uvedené výpočty jsem provedla s použitím programu Gaussian 09.<sup>232</sup> Konečné vazebné energie jsem korigovala na superpoziční chybu báze (BSSE- basis set superposition error) pomocí metody CP (counterpoise).<sup>238</sup> Všechny struktury reprezentují minimum na ploše potenciální energie, což jsem kontrolovala pomocí výpočtu Hessiánu za použití identické teoretické metody.

Nejdříve jsem provedla teoretické výpočty pro všechny komplexy  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)(\text{C}_n\text{H}_m)]^+$ , kde  $\text{C}_n\text{H}_m$  je styren **3-1**, benzen **3-2**, pent-1-en **3-3**, fenylacetylen **3-4**, pent-1-yn **3-5**, pent-2-yn **3-6**, cyklookten **3-7**, cyklookta-1,3-dien **3-8**,



Obrázek 3.2.1: Optimalizované struktury komplexů  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)(\text{C}_n\text{H}_m)]^+$ , kde  $\text{C}_n\text{H}_m$  je styren 3-1, benzen 3-2, pent-1-en 3-3, fenylacetylen 3-4, pent-1-yn 3-5, pent-2-yn 3-6, cyklookten 3-7, cyklookta-1,3-dien 3-8, cyklookta-1,5-dien 3-9, ethylen 3-10, acetylen 3-11, propen 3-12, propyn 3-13, but-2-en 3-14, but-2-yn 3-15, buta-1,3-dien 3-16, penta-1,3-dien 3-17 a hexa-2,4-dien 3-18, s použitím metody mPW1PW91/cc-pVTZ:LanL2DZ. Vybrané vazebné délky jsem znázornila černě a uvedla jsem je v Å. Červeně a modře jsem znázornila Mullikenovské náboje. Náboje na uhlíku jsem sečetla s náboji vodíků. U modrých nábojů jsem sečetla dohromady celou  $\text{PMe}_3$  skupinu.

Tabulka 3.1.6: Relativní rychlostní konstanty  $k_{\text{rel}}$  pro výměnné reakce mezi  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)(\text{C}_n\text{H}_m)]^+$  a acetylenem, ethylenem nebo buta-1,3-dienem.<sup>a</sup>

$(\text{C}_n\text{H}_m)$ reaktant	ethylen acetylen	buta-1,3-dien acetylen	acetylen ethylen	buta-1,3-dien ethylen	ethylen buta-1,3-dien	acetylen buta-1,3-dien
1	0,74	0,05	1,66	0,30	0,80	0,80
2	0,91	0,05	1,44	0,30	0,73	0,86
3	0,92	0,09	1,68	0,30	0,79	0,81
4	0,83	0,06	1,44	0,31	0,77	0,92
5	1,02	0,05	1,73	0,30	0,85	0,86
6	0,95	0,06	1,41	0,34	0,85	0,92
7	0,98	0,06	1,75	0,33	0,80	1,11
8	0,88	0,05	1,79	0,34	0,86	1,12
průměr	$0,90 \pm 0,09$	$0,06 \pm 0,01$	$1,61 \pm 0,16$	$0,31 \pm 0,02$	$0,81 \pm 0,05$	$0,93 \pm 0,13$

<sup>a</sup>Tlak neutrálního reaktantu v kolizní cele byl 0,2 mTorr.

cyklookta-1,5-dien **3-9**, ethylen **3-10**, acetylen **3-11**, propen **3-12**, propyn **3-13**, but-2-en **3-14**, but-2-yn **3-15**, buta-1,3-dien **3-16**, penta-1,3-dien **3-17** nebo hexa-2,4-dien **3-18**, s použitím metody mPW1PW91/cc-pVTZ:LanL2DZ. Optimalizované struktury s nejnižší energií jsou znázorněny na Obr. 3.2.1. Vazebné energie jsem spočítala s použitím stejné metody mPW1PW91/cc-pVTZ:LanL2DZ podle rovnice:



kde  $\text{C}_n\text{H}_m$  je styren **3-1**, benzen **3-2**, pent-1-en **3-3**, fenylacetylen **3-4**, pent-1-yn **3-5**, pent-2-yn **3-6**, cyklookten **3-7**, cyklookta-1,3-dien **3-8**, cyklookta-1,5-dien **3-9**, ethylen **3-10**, acetylen **3-11**, propen **3-12**, propyn **3-13**, but-2-en **3-14**, but-2-yn **3-15**, buta-1,3-dien **3-16**, penta-1,3-dien **3-17** nebo hexa-2,4-dien **3-18** (Tab. 3.2.1).

### 3.3 Diskuze

Nejdříve jsem studovala komplex  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)(\text{styren})]^+$  a  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)(\text{fenylacetylen})]^+$ . Zjistila jsem, že experimentální vazebná energie mezi zlatným kationtem a styrenem je  $1,85 \pm 0,04$  eV a mezi zlatným kationtem a fenylacetylenem je  $1,87 \pm 0,04$  eV. Pomocí teoretických výpočtů jsem studovala struktury těchto komplexů (Obr. 3.2.1). Nejstabilnější strukturou komplexu mezi zlatným kationtem a styrenem je izomer, kde se zlatný kation váže k vinylické dvojné vazbě. Teoretická vazebná energie odpovídá

Tabulka 3.2.1: Teoretické vazebné energie ( $BDE_{\text{teor}}$ ) (metoda:mPW1PW91/cc-pVTZ:LanL2DZ) nenasycených uhlovodíků  $C_nH_m$  k  $[Au(PMe_3)]^+$ .

$C_nH_m$	$BDE_{\text{teor}}$ [eV]
benzen	1,31
styren	1,61
pent-1-en	1,57
pent-1-yn	1,60
pent-2-yn	1,69
fenylacetylen	1,64
cyklookten	1,72
cyklookta-1,5-dien	1,83
cyklookta-1,3-dien	1,63
acetylen	1,27
ethylen	1,41
propyn	1,51
propen	1,52
but-2-yn	1,64
but-2-en	1,56
buta-1,3-dien	1,50
penta-1,3-dien	1,65
hexa-2,4-dien	1,62

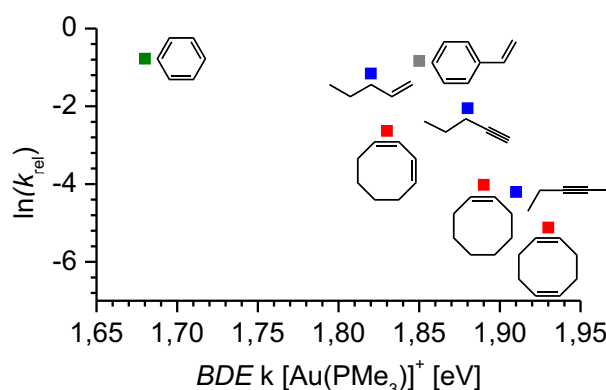
hodnotě 1,61 eV, která je nižší než jsem zjistila experimentálně. U všech studovaných komplexů jsem zjistila, že teoretické vazebné energie jsou nižší než experimentální o 0,1 - 0,37 eV, což je nejspíše dáno nepřesným popsáním koordinační vazby mezi zlatem a nenasycenými uhlovodíky pomocí DFT. Koordinace zlata na dvojnou vazbu u komplexu  $[Au(PMe_3)(\text{styren})]^+$  není symetrická, přičemž vazba mezi zlatem a terminální methylenovou skupinou je kratší. Izomery, kde se zlato koordinuje k aromatickému kruhu leží o 0,25 a 0,26 eV výše v energii než nejstabilnější izomer. S použitím hybridního funkcionálu mPW1PW91 jsem nebyla schopná najít izomer, který by odpovídal  $\eta^6$  koordinaci na aromatický kruh. Podobná situace byla už popsána pro komplex mědi a fenolu.<sup>239</sup> S použitím metody vázaných klastrů CCSD(T) bylo ukázáno, že globální minimum odpovídá struktuře s  $\eta^6$  koordinací. Kdežto při použití DFT metody bylo zjištěno, že komplexy s koordinací  $\eta^1$ ,  $\eta^2$  a  $\eta^6$  mají velmi podobnou energii, přičemž energie u  $\eta^6$  koordinace byla ze všech tří izomerů nejvyšší. Podobná situace nejspíše bude i pro komplex s kationtem zlata.<sup>240–243</sup> Nejstabilnější izomer komplexu mezi zlatným kationtem a fenylacetylenem odpovídá struktuře, kde se zlato koordinuje k trojné vazbě. Teoretická vazebná energie odpovídá hodnotě 1,64 eV. Koordinace zlata k trojné vazbě je v tomto případě ještě více nesymetrická než u komplexu se styrenem.

Mezi zlatem a terminálním uhlíkem je vazba o 0,40 Å kratší než mezi zlatem a uhlíkem C2. Izomer, kde se zlato koordinuje k aromatickému kruhu leží o 0,38 eV výše v energii než nejstabilnější izomer.

Dále jsem studovala komplex mezi kationtem zlata a benzenem, pent-1-enem, pent-1-ynem a pent-2-ynem. Zjistila jsem, že vazebná energie mezi  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)]^+$  a benzenem je nejmenší a odpovídá hodnotě  $1,68 \pm 0,03$  eV. Tomu odpovídá i nejnížší teoretická vazebná energie 1,31 eV. Experimentální vazebné energie stoupají od komplexu mezi zlatným kationtem a pent-1-enem ( $1,82 \pm 0,05$  eV), pent-1-ynem ( $1,88 \pm 0,07$  eV) a nejvyšší vazebná energie je mezi zlatným kationtem a vnitřní trojnou vazbou v pent-2-ynu ( $1,91 \pm 0,04$  eV). Teoretické vazebné energie jsou opět nižší než experimentální. Nicméně relativní rozdíl mezi nimi je v dobrém souladu s experimentálními výsledky, kdy nejnižší vazebná energie odpovídá komplexu mezi zlatným kationtem a pent-1-ene (1,57 eV), vyšší je pro pent-1-yn (1,60 eV) a nejvyšší pro pent-2-yn (1,69 eV). Koordinace zlatného kationtu k dvojné vazbě v pent-1-enu a k trojné vazbě v pent-1-ynu je znovu nesymetrická s kratší vazebnou délkou k terminálnímu atomu uhlíku dvojné, případně trojné vazby. U komplexu mezi  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)]^+$  a pent-2-ynem je na rozdíl od předchozích případů koordinace zlatného kationtu téměř symetrická. Rozdíl mezi koordinací zlatného kationtu k nenasyceným uhlovodíkům s terminální a vnitřní trojnou vazbou je nejspíše způsoben malou stabilizací kladného náboje na terminálním atomu uhlíku, tudíž výsledkem je silnější vazba mezi zlatem a terminálním atomem uhlíku.<sup>240–243</sup>

Poté jsem zkoumala interakci zlatného kationtu s dvěma dvojnými vazbami. Jako modelové sloučeniny jsem si vybrala osmičlenné cyklické uhlovodíky, protože to mi dovolilo srovnat koordinaci zlata s jednou dvojnou vazbou v cyklooktenu, s dvěma konjugovanými dvojnými vazbami v cyklookta-1,3-dienu a s dvěma izolovanými dvojnými vazbami v cyklookta-1,5-dienu. Experimentální vazebnou energii mezi zlatným kationtem a cyklooktenem jsem stanovila na  $1,89 \pm 0,02$  eV. Tato hodnota je o něco větší než pro pent-1-en, což je nejspíše způsobeno pnutím v osmičlenném kruhu, které způsobuje, že dvojná vazba je více reaktivní, a tudíž vazebná energie s reakčním partnerem je větší.<sup>244–247</sup> Experimentální vazebná energie mezi zlatným kationtem a cyklookta-1,5-dienem odpovídá hodnotě  $1,93 \pm 0,03$  eV, což je o něco málo vyšší hodnota než pro cyklookten. To znamená, že zlatný kation nejspíše interaguje pouze s jednou dvojnou vazbou cyklookta-1,5-dienu a s druhou dvojnou vazbou má jen velmi slabou interakci. Tomuto odpovídá i struktura nejstabilnějšího izomeru komplexu  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)(\text{cyklookta-1,5-dien})]^+$ , kde se zlatný kation váže k jedné dvojně vazbě a s druhou dvojnou vazbou má jen velmi slabou interakci (Obr. 3.2.1). Izomer, kde zlato





Obrázek 3.3.1: Závislost  $\ln(k_{\text{rel}})$  na vazebné energii (BDE) studovaných nenasyčených uhlovodíků k zlatnému kationtu  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)]^+$ .

nemá vůbec žádnou interakci k druhé dvojné vazbě leží o 0,17 eV výše v energii (Obr. 3.2.1). Překvapivě nejnižší experimentální vazebnou energii jsem našla pro komplex zlata s cyklookta-1,3-dienem ( $1,83 \pm 0,03$  eV). Menší vazebná energie může být vysvětlena tím, že u komplexů obsahujících 1,3-dieny dochází k rezonanci, která snižuje interakční energii mezi zlatným kationtem a dvojnou vazbou konjugovaného dienu. Podle teoretických výpočtů se zlatný kation koordinuje jenom k jedné dvojné vazbě cyklookta-1,3-dienu (Obr. 3.2.1). Tento výsledek je v dobré shodě s výsledky pro komplex 2,5-dimethylhexa-2,4-dienu s kationtem zlata, kde se podle rentgenové strukturní analýzy zlatný kation koordinuje také pouze k jedné dvojné vazbě konjugovaného dienu.<sup>161</sup> Teoretické vazebné energie jsou znovu nižší než experimentální (Tab. 3.2.1). Nicméně teoretické vazebné energie osmičlenných cyklických uhlovodíků ke kationtu zlata se snižují od cyklookta-1,5-dienu, přes cyklookten k nejnižší teoretické vazebné energii pro cyklookta-1,3-dien, což je v dobré shodě s experimentálními výsledky.

Protože všechny určené vazebné energie jsou si navzájem velmi blízké, rozhodla jsem se pro kontrolní měření relativních vazebných energií pomocí studování výměnných reakcí v plynné fázi.<sup>248</sup> Reakce jsem prováděla při nulové kolizní energii. Při těchto podmínkách Bouchoux a spolupracovníci ukázali, že je možné relativní rychlostní konstanty získané z výměnných reakcí srovnávat s hodnotami  $\Delta G$ .<sup>249,250</sup> Relativní rychlostní konstanta  $k_{\text{rel}}$  pro výměnu fenylacetyleny za  $\text{C}_n\text{H}_m$  v komplexu  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)(\text{C}_n\text{H}_m)]^+$  klesá v řadě benzen, styren, pent-1-en, pent-1-yn, pent-2-yn (Tab. 3.1.3), což je až na styren v dobré shodě jak s experimentálními, tak i teoretickými vazebnými energiemi. Stejně tak relativní rychlostní konstanta  $k_{\text{rel}}$  klesá v řadě cyklookta-1,3-dien, cyklookten a cyklookta-1,5-dien (Tab. 3.1.3), což je i v tomto

případě v dobrém souladu s experimentálními a teoretickými vazebnými energiemi. Závislost přirozeného logaritmu relativních rychlostních konstant  $k_{\text{rel}}$  na experimentálních vazebných energiích je znázorněna na Obr. 3.3.1. Jak jsem předpokládala, relativní rychlostní konstanty  $k_{\text{rel}}$  klesají s rostoucí vazebnou energií uhlovodíků k zlatnému kationtu. V shodě s předešlými výsledky je očividné, že vazebná energie opravdu klesá v řadě  $\text{pent-2-yn} > \text{pent-1-yn} > \text{pent-1-en}$  (modré čtverce). Pro osmičlenné cyklické uhlovodíky vazebná energie k zlatnému kationtu ve shodě s předešlými výsledky klesá v řadě  $\text{cyklookta-1,5-dien} > \text{cyklookten} > \text{cyklookta-1,3-dien}$ . Nejslabší vazebná energie je mezi zlatým kationtem a benzenem. Speciálním případem je komplex mezi zlatným kationtem a styrenem, který se podle výměnných reakcí váže slaběji než podle měření z CID experimentů.

Překvapující výsledek u  $\text{cyklookta-1,3-dien}$ , který se váže ke zlatnému kationtu slaběji než  $\text{cyklookten}$ , jsem zkoumala podrobněji pomocí výměnných reakcí, kde se  $\text{cyklooktadieny}$  a  $\text{cyklookten}$  vyměňovaly mezi sebou (Tab. 3.1.4). Reakce mezi  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)(\text{cyklookta-1,5-dien})]^+$  a  $\text{cyklooktenem}$  je mnohem pomalejší než reakce mezi  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)(\text{cyklookta-1,3-dien})]^+$  a  $\text{cyklooktenem}$ , což znovu potvrzuje fakt, že se  $\text{cyklookta-1,5-dien}$  váže ke zlatnému kationtu silněji než  $\text{cyklookta-1,3-dien}$ . Dalším potvrzením tohoto závěru byla rychlejší reakce mezi  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)(\text{cyklooktenem})]^+$  a  $\text{cyklookta-1,5-dien}$  než reakce mezi  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)(\text{cyklooktenem})]^+$  a  $\text{cyklookta-1,3-dien}$ .

Pro porovnání s většími nenasycenými uhlovodíky jsem zkoumala také interakci zlatného kationtu s nejmenšími nenasycenými uhlovodíky. Pomocí výměnných reakcí mezi komplexem  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)(\text{C}_n\text{H}_m)]^+$ , kde  $\text{C}_n\text{H}_m$  je acetylen, ethylen a  $\text{buta-1,3-dien}$ , a propynem v kolizní cele jsem studovala relativní rychlostní konstantu  $k_{\text{rel}}$  (Tab. 3.1.5). Zjistila jsem, že nejsilněji se k zlatnému kationtu váže  $\text{buta-1,3-dien}$  ( $k_{\text{rel}} = 0,11 \pm 0,01$ ), poté následuje ethylen ( $k_{\text{rel}} = 0,41 \pm 0,05$ ) a nejslabší interakci k zlatnému kationtu má acetylen ( $k_{\text{rel}} = 0,52 \pm 0,05$ ). Tento trend jsem potvrdila další sérií experimentů s acetylenem, ethylenem a  $\text{buta-1,3-dienem}$  jako neutrálními reaktanty v kolizní cele (Tab. 3.1.6). Pomocí teoretických výpočtů jsem zjistila, že teoretická vazebná energie k zlatnému kationtu klesá v řadě  $\text{propyn} > \text{buta-1,3-dien} > \text{ethylen} > \text{acetylen}$  (Tab. 3.2.1), což je v souladu s experimentálními výsledky. Zjištěná skutečnost, že acetylen je méně vázán k zlatnému kationtu dokonce než ethylen, kdežto propyn se ke zlatnému kationtu váže nejsilněji, demonstruje veliký efekt substituce na trojné vazbě.

Dále jsem studovala pomocí teoretických výpočtů efekt alkylových substituentů na vazebné energie (Tab. 3.2.1). Teoretická vazebná energie mezi  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)]^+$  a  $\text{propylenem}$  a  $\text{propynem}$  je velmi podobná (1,52 a 1,51 eV). Pokud jsem ale přidala methylovou skupinu na terminální uhlík trojné vazby, vazebná energie mezi zlatným iontem a

but-2-ynem vzroste více (1,64 eV) než pro but-2-en (1,56 eV). Tudíž se zdá, že alkylové substituenty mají veliký vliv na interakci zlatného iontu s trojnými vazbami. Podobný efekt mají nenasyčené uhlovodíky v reakcích s karbokationty.<sup>251,252</sup> Další představu o vlivu substituentů na vazebné energie jsem získala ze studia rozložení náboje v jednotlivých komplexech  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)(\text{C}_n\text{H}_m)]^+$ . Podle Mullikenovy populační analýzy (modrá a červená čísla na Obr. 3.2.1) je částečný kladný náboj okolo +0,2 e delokalizován na methylových substituentech v komplexech  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)(\text{C}_n\text{H}_m)]^+$ , kde  $\text{C}_n\text{H}_m$  je propyn, propen, but-2-en a but-2-yn. Dále je zde veliký rozdíl v koordinaci a rozložení náboje mezi terminálními alkeny a alkyny. V případě vnitřních a terminálních alkenů není veliký rozdíl ani v koordinaci zlata ani v rozložení náboje. Distribuce náboje je v těchto komplexech přibližně stejná pro oba atomy uhlíku dvojně CC vazby. Nicméně koordinace zlatného kationtu k terminální trojně vazbě propynu vede k silné polarizaci této trojně vazby, přičemž C2 atom uhlíku nese velký kladný náboj. To vysvětluje, proč je veliký rozdíl mezi koordinací zlata k terminálním trojným vazbám a také veliký efekt alkylových substituentů na vazebnou energii v komplexech  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)(\text{C}_n\text{H}_m)]^+$ .

Pomocí teoretických výpočtů jsem také studovala efekt substituentů v komplexech  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)(\text{C}_n\text{H}_m)]^+$ , kde  $\text{C}_n\text{H}_m$  je buta-1,3-dien, penta-1,3-dien a hexa-2,4-dien (Tab. 3.2.1). Pro konjugované dieny jsem sledovala stejný trend vzrůstu vazebné energie s formálním přidáním methylové skupiny. Teoretická vazebná energie vzroste z 1,50 eV pro komplex mezi zlatným kationtem a buta-1,3-dienem na 1,65 eV pro penta-1,3-dien. Nejstabilnější struktura komplexu  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)(\text{penta-1,3-dien})]^+$  odpovídá koordinaci zlatného kationtu na terminální dvojnou vazbu (Obr. 3.2.1). Izomer, kde je zlato vázáno k vnitřní dvojně vazbě leží o 0,13 eV výše v energii. Pokud formálně přidáme další methylovou skupinu na terminální dvojnou vazbu penta-1,3-dien, vazebná energie vzniklého hexa-2,4-dien k zlatnému kationtu se sníží na 1,62 eV. Tato hodnota vazebné energie je velmi blízká hodnotě vazebné energie pro cyklookta-1,3-dien (1,63 eV). Tyto výsledky dokumentují, že  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)]^+$  preferuje koordinaci k terminální methylenové skupině konjugovaného systému.

### 3.4 Souhrn

Určila jsem vazebné energie mezi  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)]^+$  a nenasyčenými  $\text{C}_5$  -  $\text{C}_8$  uhlovodíky. Výsledky ukazují, že se zlatný kation silněji koordinuje k trojně vazbě, kdežto nejslabší interakci má k aromatickému kruhu. Ukázala jsem, že vazebná energie mezi zlatným kationtem a trojnou CC vazbou je o 0,1 eV větší než pro dvojnou CC vazbu a o 0,2 eV větší než pro interakci s aromatickým kruhem. Dále jsem studovala interakci zlatného

kationtu s malými nenasycenými uhlovodíky (acetylen, ethylen, propyn a propen). Z výsledků je zřejmé, že alkyl a aryl substituenty na trojné CC vazbě mají zásadní vliv na sílu interakce mezi zlatem a trojnou CC vazbou. Acetylen má menší vazebnou energii k zlatnému kationtu než ethylen, což se jako ukazuje důležitý výsledek vzhledem k modelovým studiím, ve kterých se často používají malé substráty jako ekvivalent ke skutečným větším reaktantům. Pokud se v těchto studiích nevezme v potaz efekt substituentů mohou být získány zavádějící výsledky. Stejně tak konkurenční koordinace mezi vnitřní trojnou a terminální dvojnou vazbou, jak ukazují výsledky pro but-2-en a propyn, může vést přednostně k interakci zlata s dvojnou vazbou. Tyto výsledky mohou být nápomocny např. při studování mechanismu zlatem katalyzované cyklizace diynů nebo enynů, kde reaktanty s vnitřní a terminální trojnou vazbou poskytují různé produkty nebo reakce pravděpodobně probíhají jiným mechanismem.<sup>253–255</sup>

Výsledky této kapitoly jsou publikovány v článku: 'Interaction of the Gold(I) Cation  $\text{Au}(\text{PMe}_3)^+$  with Unsaturated Hydrocarbons' L. Jašíková, J. Roithová; *Organometallics* 31, 1935 (2012).

## Kapitola 4

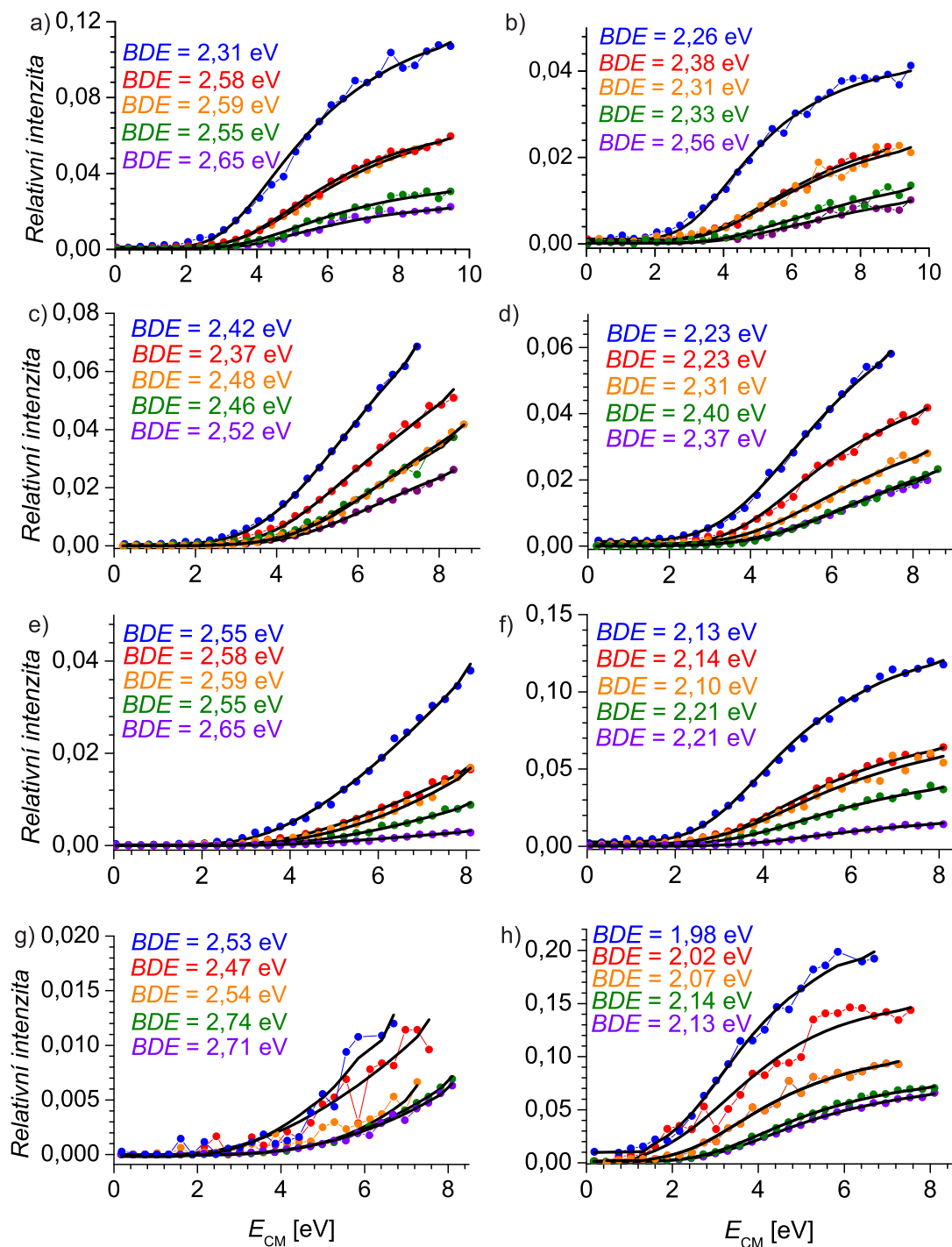
# Interakce zlatných acetylidů se zlatným nebo stříbrným kationtem

Tato kapitola pojednává o studiu diaurovaných a smíšených (obsahujících zlato a stříbro) komplexů sloučenin obsahujících jednu nebo dvě trojné CC vazby. Bylo ukázáno, že dva atomy zlata mohou efektivně kooperovat v katalýze chemických reakcí pomocí  $\sigma, \pi$ -aktivace substrátů obsahující násobné CC vazby. Mým cílem bylo určit strukturu diaurovaných a smíšených komplexů pomocí infračervené multifotonové disociační spektroskopie a teoretických výpočtů. Následně jsem měla určit vazebné energie mezi zlatným nebo stříbrným kationtem a zlatným acetylidem pomocí hmotnostní spektrometrie. Získané experimentální vazebné energie jsem měla porovnat s teoreticky určenými vazebnými energiemi.

### 4.1 Experimentální výsledky

#### 4.1.1 Hmotnostní spektrometrie

Pro určení vazebných energií v komplexech  $[\text{Au}_2(\text{PMe}_3)_2(\text{M-H})]^+$ , kde M je fenylacetylen, diethyl 2-propargylmalonát, diethyl 2,2-dipropargylmalonát nebo diethyl 2-butynyl-2-propargylmalonát jsem jako experimentální metodu použila hmotnostní spektrometrii. Ionty jsem generovala pomocí elektrosprejové ionizace methanolového roztoku studovaných nenasycených uhlovodíků a solí kovů ( $\text{AuCl}(\text{PMe}_3)$ ,  $\text{AgSbF}_6$ ). Prvním kvadrupólem jsem vybrala ionty odpovídající komplexu  $[\text{Au}_2(\text{PMe}_3)_2(\text{M-H})]^+$ . Vybrané ionty byly disociovány v kolizní cele srážkou s xenonem při pěti různých tlacích xenonu (Obr. 4.1.1), abych mohla studovat efekt tlaku xenonu na určení vazebné energie. Disociace vyvolaná srážkou s xenonem u kom-



Obrázek 4.1.1: Vliv tlaku xenonu na určení vazebné energie v komplexech  $[Au_2(PMe_3)_2(M-H)]^+$ , kde M je fenylacetylen (a) ztráta  $[Au(PMe_3)]^+$  a b)  $[Au(PMe_3)_2]^+$ , diethyl 2-propargylmalonát (c) ztráta  $[Au(PMe_3)]^+$  a d)  $[Au(PMe_3)_2]^+$ , diethyl 2,2-dipropargylmalonát (e) ztráta  $[Au(PMe_3)]^+$  a f)  $[Au(PMe_3)_2]^+$  a diethyl 2-butynyl-2-propargylmalonát (g) ztráta  $[Au(PMe_3)]^+$  a h)  $[Au(PMe_3)_2]^+$ . Symboly znázorňují závislost fragmentace iontů na kolizní energii. Černou čarou jsou znázorněny fity získané pomocí programu L-CID (typ tranzitního stavu - „loose“).

Tabulka 4.1.1: Parametry pro L-CID program pro studované komplexy  $[\text{Au}_2(\text{PMe}_3)_2(\text{M-H})]^+$ .<sup>a</sup>

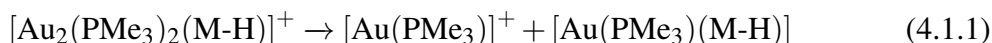
M	$N_{\text{vib}}^{\text{b}}$	$N_{\text{rot}}^{\text{c}}$
fenylacetylen	117	7
diethyl 2-propargylmalonát	159	16
diethyl 2,2-dipropargylmalonát	174	18
diethyl 2-butynyl-2-propargylmalonát	183	18

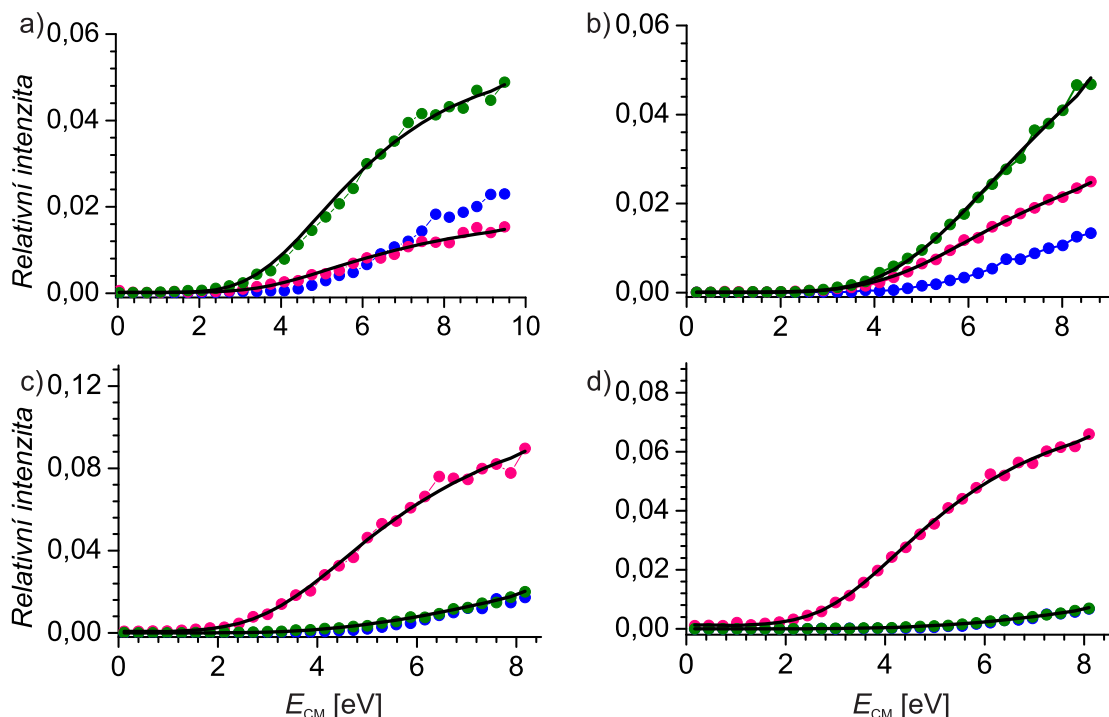
<sup>a</sup>Rozdělení kinetické energie bylo 2 eV (Obr. 2.1.3), teplota iontů (daná teplotou kapiláry) byla 523,15 K, statistický počet pokusů pro metodu Monte-Carlo byl 25 000, tranzitní stav byl nastaven jako “loose”.

<sup>b</sup> $N_{\text{vib}}$  je počet vibračních stupňů volnosti mateřského iontu.

<sup>c</sup> $N_{\text{rot}}$  je počet volných rotorů v mateřském iontu.

plexů  $[\text{Au}_2(\text{PMe}_3)_2(\text{M-H})]^+$  vedla ke vzniku tří fragmentačních kanálů, které odpovídají ztrátě  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)]^+$  (Rov. 4.1.1),  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)_2]^+$  (Rov. 4.1.2) a  $(\text{PMe}_3)$  (Rov. 4.1.3) (Obr. 4.1.2). Kolizní energii jsem měnila pomocí rozdílu potenciálů mezi Q1 a O v rozmezí 0 – 196 V. Sledováním změn fragmentace v závislosti na kolizní energii jsem získala podrobnější rozpadové diagramy pro všechny studované komplexy. Pro jednotlivé fragmentace je možné určit vazebné energie (BDE). Pro analýzu rozpadových diagramů jsem použila program L-CID (ligand collision-induced dissociation, disociace ligandu vyvolaná srážkou).<sup>226</sup> Parametry pro program L-CID jsem uvedla pro každý studovaný komplex v Tab. 4.1.1. Nicméně pomocí L-CID programu je možné fitovat maximálně dva fragmentační kanály. Fitovala jsem fragmentační kanály pro ztrátu  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)]^+$  a  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)_2]^+$ , které pro mě byly klíčové. Fragmentační kanál odpovídající ztrátě  $\text{PMe}_3$  se objevoval až při vysokých kolizních energiích, takže jeho nezahrnutí nemělo vliv na určení vazebných energií pro zbylé dva kanály. CID spektra v závislosti na energii jsem pro každý komplex změřila šestkrát pro pět různých tlaků. Každý experimentální bod jsem získala z průměru 25 spekter. Směrodatná odchylka u všech měření byla menší než 0,10 eV. Abych snížila efekt rozdělení kinetické energie stejně tak vnitřní energie iontů na určení vazebné energie, zachovala jsem experimentální podmínky pro všechny měření konstantní. Konečné vazebné energie jsem získala lineární extrapolací k nulovému tlaku xenonu (Obr. 4.1.3) a (Tab. 4.1.2).



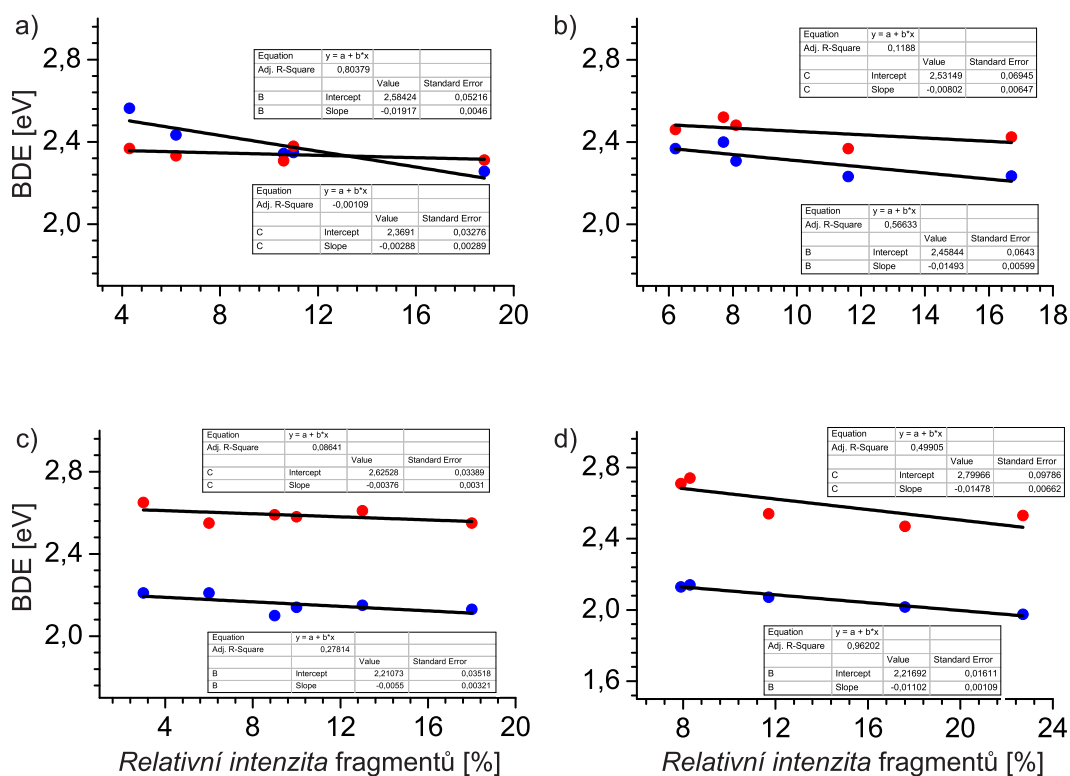


Obrázek 4.1.2: Rozpadové diagramy komplexů  $[\text{Au}_2(\text{PMe}_3)_2(\text{M-H})]^+$ , kde M je a) fenylacetylen, b) diethyl 2-propargylmalonát, c) diethyl 2,2-dipropargylmalonát a d) diethyl 2-butynyl-2-propargylmalonát, v závislosti na kolizní energii jsou znázorněné pomocí symbolů. Plnou čarou jsou znázorněny fity získané pomocí programu L-CID. Ztráta  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)]^+$  je znázorněna zelenými,  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)_2]^+$  růžovými a  $(\text{PMe}_3)$  modrými symboly.

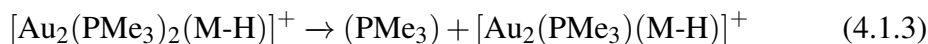
Tabulka 4.1.2: Experimentální vazebné energie (BDE) v komplexech  $[\text{Au}_2(\text{PMe}_3)_2(\text{M-H})]^+$  pro ztrátu  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)]^+$  a  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)_2]^+$  určené pomocí extrapolace k nulovému tlaku xenonu.

M	BDE [eV]	BDE [eV]
	$[\text{Au}(\text{PMe}_3)]^+$	$[\text{Au}(\text{PMe}_3)_2]^+$
fenylacetylen	$2,37 \pm 0,03$	$2,58 \pm 0,05$
diethyl 2-propargylmalonát	$2,53 \pm 0,07$	$2,46 \pm 0,06$
diethyl 2,2-dipropargylmalonát	$2,63 \pm 0,03$	$2,21 \pm 0,04$
diethyl 2-butynyl-2-propargylmalonát	$2,80 \pm 0,10$	$2,22 \pm 0,02$

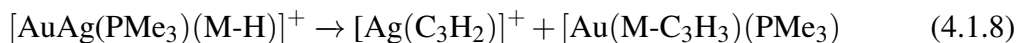
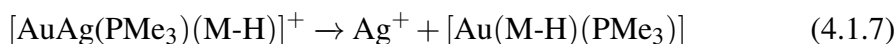
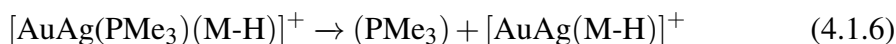




Obrázek 4.1.3: Závislost vazebných energií při různých tlacích xenonu na relativní fragmentaci mateřského iontu pro komplexy  $[\text{Au}_2(\text{PMe}_3)_2(\text{M}-\text{H})]^+$ , kde M je a) fenylacetylen ( $E_{\text{CM}} = 9,8$  eV), b) diethyl 2-propargylmalonát ( $E_{\text{CM}} = 8,7$  eV), c) diethyl 2,2-dipropargylmalonát ( $E_{\text{CM}} = 8,4$  eV) a d) diethyl 2-butynyl-2-propargylmalonát ( $E_{\text{CM}} = 8,1$  eV). Červené symboly odpovídají ztrátě  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)]^+$ , modré symboly odpovídají ztrátě  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)_2]^+$  a černé přímkové odpovídají extrapolaci k nulovému tlaku xenonu.

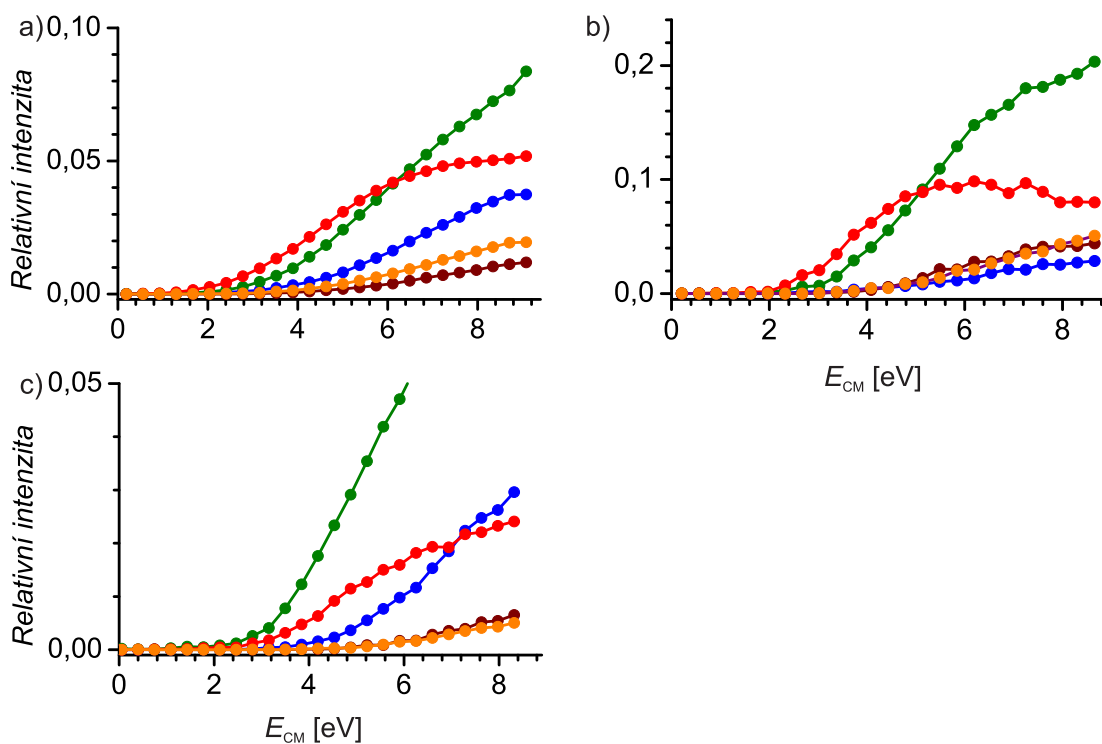


Dále jsem pomocí hmotnostní spektrometrie studovala smíšené komplexy acetylidů s kationtem stříbra a (trimethylfosfino)zlatným kationtem  $[\text{AuAg}(\text{PMe}_3)(\text{M-H})]^+$ , kde M je fenylacetylen, diethyl 2-propargylmalonát, diethyl 2,2-dipropargylmalonát nebo diethyl 2-butyryl-2-propargylmalonát. Ionty jsem generovala pomocí elektrosprejové ionizace (ESI) methanolového roztoku studovaných nenasyčených uhlovodíků a solí kovů ( $\text{AuCl}(\text{PMe}_3)$ ,  $\text{AgSbF}_6$ ). Prvním kvadrupólem jsem vybrala ionty odpovídající komplexu  $[\text{AuAg}(\text{PMe}_3)(\text{M-H})]^+$ . Komplex  $[\text{AuAg}(\text{PMe}_3)(\text{PhCC})]^+$  se v podmínkách elektrosprejové ionizace netvořil. Tudíž jsem studovala komplexy  $[\text{AuAg}(\text{PMe}_3)(\text{M-H})]^+$ , kde M je diethyl 2-propargylmalonát, diethyl 2,2-dipropargylmalonát a diethyl 2-butyryl-2-propargylmalonát. Disociace vyvolaná srážkou s xenonem u komplexů  $[\text{AuAg}(\text{PMe}_3)(\text{M-H})]^+$  vedla ke vzniku pěti fragmentačních kanálů, které odpovídají ztrátě  $[\text{Ag}(\text{PMe}_3)]^+$  (Rov. 4.1.4),  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)]^+$  (Rov. 4.1.5),  $(\text{PMe}_3)$  (Rov. 4.1.6),  $\text{Ag}^+$  (Rov. 4.1.7) a  $[\text{Ag}(\text{C}_3\text{H}_2)]^+$  (Rov. 4.1.8) (Obr. 4.1.4). Protože fragmentace smíšených komplexů byla moc složitá, nemohla jsem použít k určení vazebných energií L-CID program.

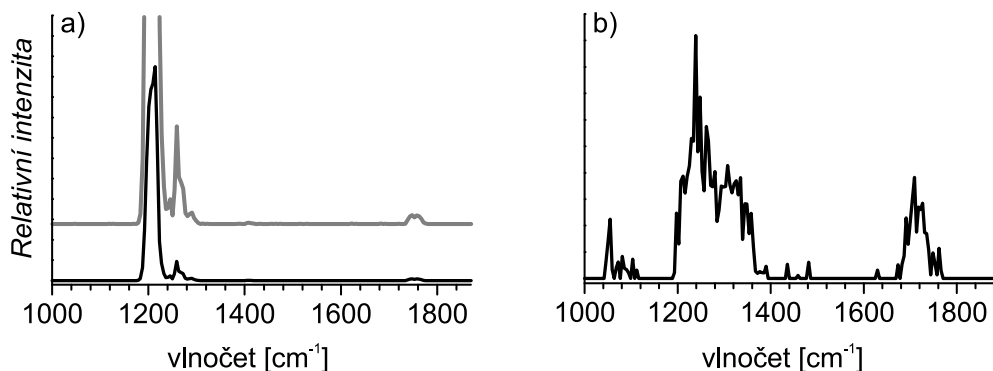


#### 4.1.2 Infračervená multifotonová disociační spektroskopie

IČMFD spektroskopie je metoda, která umožňuje studovat strukturu iontů v plynné fázi a tím přispět k lepšímu porozumění chování a reaktivity těchto iontů. IČMFD spektra jsou získána pomocí ozáření vybraných iontů v iontové pasti laditelným laserem. Pokud



Obrázek 4.1.4: Rozpadové diagramy komplexů  $[\text{AuAg}(\text{PMe}_3)(\text{M-H})]^+$ , kde M je a) diethyl 2-propargylmalonát, b) diethyl 2,2-dipropargylmalonát a c) diethyl 2-butynyl-2-propargylmalonát, v závislosti na kolizní energii jsou znázorněné pomocí symbolů. Ztráta  $[\text{Ag}(\text{PMe}_3)]^+$  je znázorněna červenými,  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)]^+$  zelenými,  $(\text{PMe}_3)$  modrými,  $\text{Ag}^+$  oranžovými a  $[\text{Ag}(\text{C}_3\text{H}_2)]^+$  hnědými symboly.



Obrázek 4.1.5: Infračervená multifotonová disociační spektra komplexů a)  $[\text{Au}_2(\text{PMe}_3)_2(\text{M-H})]^+$  a b)  $[\text{AuAg}(\text{PMe}_3)(\text{M-H})]^+$ , kde M je diethyl 2,2-dipropargylmalonát.

jsou vybrané ionty ozářeny a fotony toho záření jsou v rezonanci s vibračním přechodem v iontech, dojde k jejich fragmentaci. Poté ze závislosti fragmentace na vlnovětu fotonů získáme IČMFD spektrum. Tyto spektra jsou velmi podobná tradičním infračerveným spektrům. Avšak je nutno si uvědomit, že IČMFD spektra jsou získána absorpcí mnoha infračervených fotonů, a tudíž intenzity jednotlivých píků ve spektru se mohou lišit od intenzit píků v infračervených spektrech získaných jedno-fotonovou absorpcí.<sup>256</sup> Pomocí IČMFD spektroskopie jsem studovala komplex  $[\text{Au}_2(\text{PMe}_3)_2(\text{M-H})]^+$  a smíšený komplex  $[\text{AuAg}(\text{PMe}_3)(\text{M-H})]^+$ , kde M je diethyl 2,2-dipropargylmalonát (Obr. 4.1.5). Ionty jsem generovala pomocí elektrosprejové ionizace (ESI) methanolového roztoku diethyl 2,2-dipropargylmalonátu a solí kovů ( $\text{AuCl}(\text{PMe}_3)$ ,  $\text{AgSbF}_6$ ).

## 4.2 Teoretické výsledky

Kvantově chemické výpočty jsem používala pro určení struktury komplexů  $[\text{Au}_2(\text{PMe}_3)_2(\text{M-H})]^+$  a  $[\text{AuAg}(\text{PMe}_3)(\text{M-H})]^+$ , kde M je fenylacetylen, diethyl 2-propargylmalonát, diethyl 2,2-dipropargylmalonát a diethyl 2-butynyl-2-propargylmalonát, a vazebných energií pro ztráty  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)]^+$  a  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)_2]^+$  nebo  $[\text{Ag}(\text{PMe}_3)]^+$ . Optimalizované struktury a jejich energie jsem získala s použitím hybridního funkcionálu mPW1PW91<sup>233,234</sup> s bází cc-pVDZ pro atomy C, H, O a P a pro atomy Au a Ag jsem použila pseudopotenciál LanL2DZ (cc-pVDZ:LanL2DZ). Konečné energie a Mullikenovu populační analýzu jsem určila pomocí tzv. single-point (SP) výpočtu s bází cc-pVTZ pro atomy C, H, O a P a pro atomy Au a Ag jsem použila pseudopotenciál LanL2TZ (cc-pVTZ:LanL2TZ). Konečné vazebné energie jsem korigovala na superpoziční chybu báze (BSSE-basis set

Tabulka 4.2.1: Teoretické vazebné energie ( $BDE_{\text{teor}}$ ) v komplexech  $[\text{Au}_2(\text{PMe}_3)_2(\text{M-H})]^+$  a  $[\text{AuAg}(\text{PMe}_3)(\text{M-H})]^+$  pro ztráty  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)]^+$ ,  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)_2]^+$  nebo  $[\text{Ag}(\text{PMe}_3)]^+$ .<sup>a</sup>

ztráta	$BDE_{\text{teor}}$ [eV]	$BDE_{\text{teor}}$ [eV]
	$[\text{Au}(\text{PMe}_3)]^+$	$[\text{Au}(\text{PMe}_3)_2]^+$
$[\text{Au}_2(\text{PMe}_3)_2(\text{PhCC})]^+$	2,66	2,22
$[\text{Au}_2(\text{PMe}_3)_2((\text{diethyl 2-propargylmalonát})-\text{H})]^+$	2,90	2,42
$[\text{Au}_2(\text{PMe}_3)_2((\text{diethyl 2,2-dipropargylmalonát})-\text{H})]^+$	2,67	2,22
$[\text{Au}_2(\text{PMe}_3)_2((\text{diethyl 2-butynyl-2-propargylmalonát})-\text{H})]^+$	2,72	2,26
ztráta	$[\text{Au}(\text{PMe}_3)]^+$	$[\text{Ag}(\text{PMe}_3)]^+$
$[\text{AuAg}(\text{PMe}_3)((\text{diethyl 2-propargylmalonát})-\text{H})]^+$	3,59	3,51
$[\text{AuAg}(\text{PMe}_3)((\text{diethyl 2,2-dipropargylmalonát})-\text{H})]^+$	3,53	3,36
$[\text{AuAg}(\text{PMe}_3)((\text{diethyl 2-butynyl-2-propargylmalonát})-\text{H})]^+$	3,58	3,40

<sup>a</sup>Teoretické vazebné energie jsem spočítala pomocí metody mPW1PW91/cc-pVDZ:LanL2DZ, která byla korigována pomocí single-point výpočtu na úrovni mPW1PW91/cc-pVTZ:LanL2TZ s použitím korekce zahrnující BSSE.

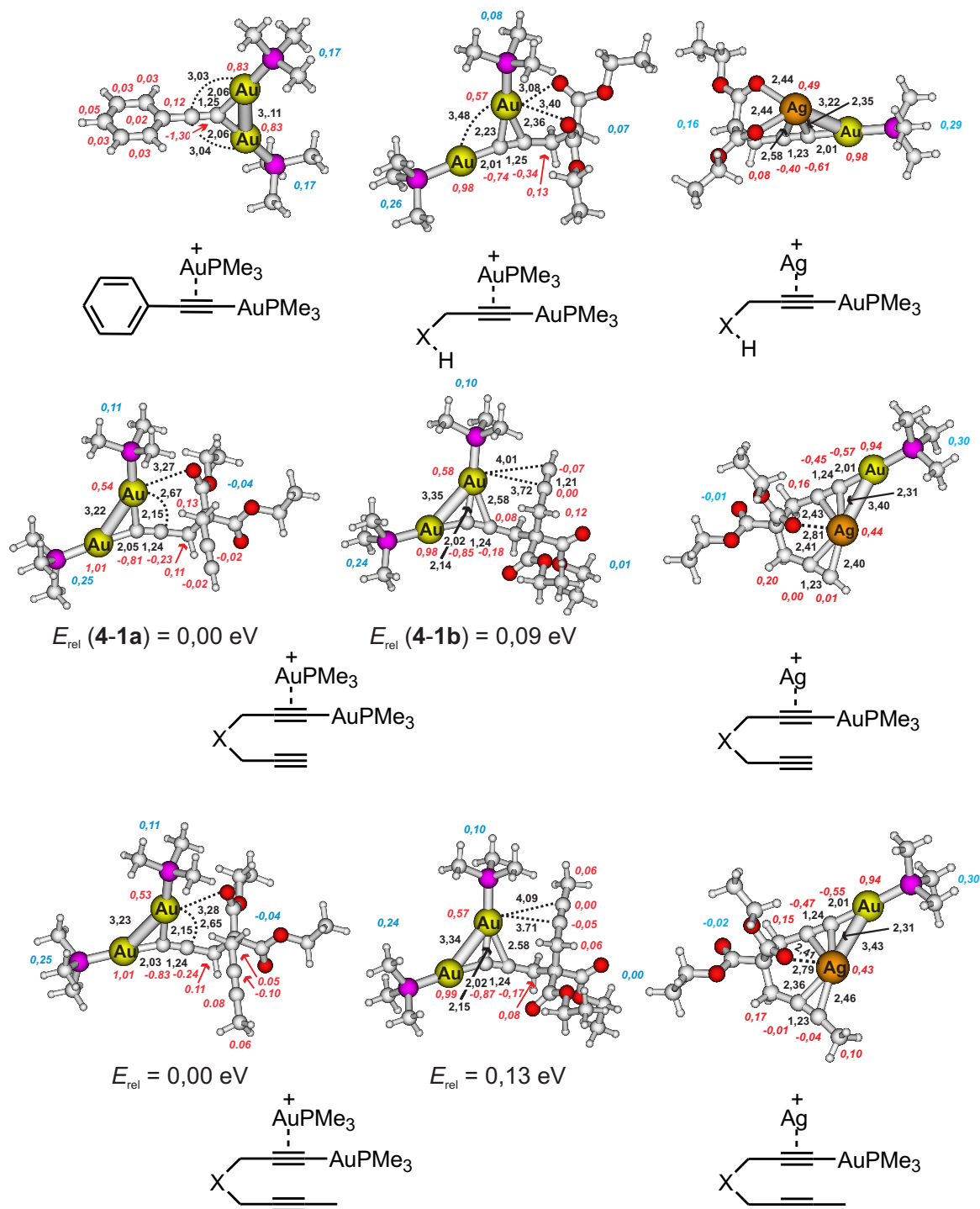
Tabulka 4.2.2: Teoretické vazebné energie ( $BDE_{\text{teor}}$ ) v komplexech  $[\text{Au}_2(\text{PMe}_3)_2(\text{M-H})]^+$  pro ztráty  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)]^+$  a  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)_2]^+$ .<sup>a</sup>

ztráta	$BDE_{\text{teor}}$ [eV]	$BDE_{\text{teor}}$ [eV]
	$[\text{Au}(\text{PMe}_3)]^+$	$[\text{Au}(\text{PMe}_3)_2]^+$
$[\text{Au}_2(\text{PMe}_3)_2(\text{PhCC})]^+$	2,81	2,35
$[\text{Au}_2(\text{PMe}_3)_2((\text{diethyl 2-propargylmalonát})-\text{H})]^+$	3,17	2,69
$[\text{Au}_2(\text{PMe}_3)_2((\text{diethyl 2,2-dipropargylmalonát})-\text{H})]^+$	2,99	2,52
$[\text{Au}_2(\text{PMe}_3)_2((\text{diethyl 2-butynyl-2-propargylmalonát})-\text{H})]^+$	3,04	2,56

<sup>a</sup>Teoretické vazebné energie jsem spočítala pomocí metody mPW1PW91/cc-pVDZ:LanL2DZ, která byla korigována pomocí single-point výpočtu na úrovni M06(GD3)/cc-pVTZ:LanL2TZ s použitím korekce zahrnující BSSE.

superposition error) pomocí metody CP (Counterpoise).<sup>238</sup> Všechny uvedené výpočty jsem provedla s použitím programu Gaussian 09.<sup>232</sup> Všechny struktury reprezentují minimum na ploše potenciální energie, což jsem kontrolovala pomocí výpočtu Hessiánu za použití identické teoretické metody. Optimalizované struktury s nejnižší energií jsou znázorněny na Obr. 4.2.1. Vazebné energie jsem u komplexů  $[\text{Au}_2(\text{PMe}_3)_2(\text{M-H})]^+$  spočítala podle Rov. 4.1.1 a Rov. 4.1.2 (Tab. 4.2.1). U smíšených komplexů jsem se zaměřila na dvě nejdominantnější ztráty tzn. ztráta  $[\text{Ag}(\text{PMe}_3)]^+$  (Rov. 4.1.4) a  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)]^+$  (Rov. 4.1.5) (Tab. 4.2.1).

Studovala jsem také vliv disperzních interakcí s použitím funkcionálu M06<sup>257,258</sup> s D3<sup>237</sup> korekcí na disperzní interakce. Nicméně jsem zjistila, že vazebné energie získané s touto metodou jsou v horší shodě s experimentálně získanými vazebnými energiemi než při použití funkcionálu mPW1PW91 (Tab. 4.2.2).



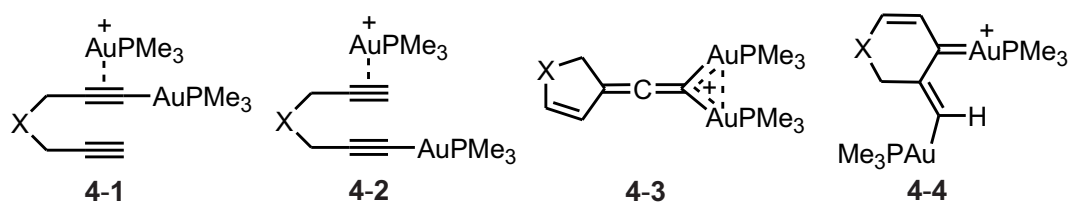
Obrázek 4.2.1: Optimalizované struktury komplexů  $[\text{Au}_2(\text{PMe}_3)_2(\text{M-H})]^+$  a  $[\text{AuAg}(\text{PMe}_3)(\text{M-H})]^+$ , kde M je fenylacetylen, diethyl 2-propargylmalonát, diethyl 2,2-dipropargylmalonát a diethyl 2-butynyl-2-propargylmalonát, s použitím metody mPW1PW91/cc-pVDZ:LanL2DZ. Vybrané vazebné délky jsem znázornila černě a uvedla jsem je v Å. Červeně a modře jsem znázornila Mullikenovské náboje. Náboje na uhlíku jsem sečetla s náboji vodíků. U modrých nábojů jsem sečetla dohromady celou  $\text{PMe}_3$  skupinu nebo diethyl malonát.

Teoretická infračervená spektra jsem škálovala faktorem 0,95.<sup>259,260</sup>

## 4.3 Diskuze

V předešlé kapitole jsem se zaměřila na interakci zlatného kationtu  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)]^+$  k různým nenasyčeným uhlovodíkům. Jedním z nich byl i fenylacetylen. Vazebnou energii fenylacetylenu ke kationtu zlata v komplexu  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)(\text{PhCCH})]^+$  jsem určila jako hodnotu  $1,87 \pm 0,04$  eV (Tab. 3.1.2). Při elektrosprejové ionizaci methanolového roztoku obsahující fenylacetylen a  $\text{Au}(\text{PMe}_3)\text{Cl}$  vzniká kromě už zmíněného komplexu  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)(\text{PhCCH})]^+$  i komplex  $[\text{Au}_2(\text{PMe}_3)_2(\text{PhCC})]^+$ . Disociace vyvolaná srážkou s xenonem u komplexu  $[\text{Au}_2(\text{PMe}_3)_2(\text{PhCC})]^+$  vedla ke ztrátě  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)]^+$  (Rov. 4.1.1),  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)_2]^+$  (Rov. 4.1.2) a  $(\text{PMe}_3)$  (Rov. 4.1.3) (Obr. 4.1.2). Ztráta  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)]^+$  představuje nejdominantnější fragmentační kanál při všech studovaných kolizních energiích. Vazebnou energii mezi zlatným kationtem a zlatným acetylidem jsem určila pomocí programu L-CID jako hodnotu  $2,37 \pm 0,03$  eV, což představuje o 0,5 eV silnější interakci zlatného fenylacetylidu k  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)]^+$  než v případě interakce pouze s fenylacetylenem. Tato silnější interakce je způsobena jednak vyšší elektronovou hustotou na trojné vazbě zlatného acetylidu, dále pak aurofilní interakcí mezi dvěma atomy zlata. Hodnotu vazebné energie jsem také určila pomocí teoretických výpočtů. Nejstabilnější izomer odpovídá geminálně diaurované struktuře, což znamená, že oba atomy zlata se symetricky váží k terminálnímu atomu uhlíku trojné vazby (Obr. 4.2.1). Z Mullikenovy populační analýzy je zřejmé, že geminální koordinace kationtů zlata v komplexu  $[\text{Au}_2(\text{PMe}_3)_2(\text{PhCC})]^+$  vede k silné polarizaci trojné vazby. Terminální uhlík trojné vazby nese velký záporný náboj a tento komplex bude pravděpodobně reagovat podobně jako standardní acetylidy. Teoretická vazebná energie pro ztrátu  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)]^+$  z komplexu  $[\text{Au}_2(\text{PMe}_3)_2(\text{M-H})]^+$  odpovídá hodnotě 2,66 eV (Tab. 4.2.1). Teoretická hodnota je vyšší než zjištěná experimentálně, což je nejspíše způsobeno tím, že buď DFT metoda přeceňuje aurofilní interakci nebo špatně popisuje elektronovou distribuci v zlatných acetylidech. Kromě ztráty  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)]^+$  jsem zjistila vazebnou energii pro ztrátu  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)_2]^+$  z komplexu  $[\text{Au}_2(\text{PMe}_3)_2(\text{PhCC})]^+$ , kterou jsem určila jako hodnotu  $2,58 \pm 0,05$  eV. V tomto případě teoretická vazebná energie je nižší než experimentální a odpovídá hodnotě 2,22 eV. Ztráta  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)_2]^+$  musí být doprovázena přesmykem ligandu  $\text{PMe}_3$  z jednoho atomu zlata na druhý, tudíž experimentální vazebná energie na rozdíl od teoretické vyjadřuje velikost bariéry pro přesmyk, proto je její hodnota vyšší než teoretická hodnota vazebné energie.<sup>261</sup>

Dále jsem se zabývala studiem interakce  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)]^+$  se zlatnými acetylidy slouče-

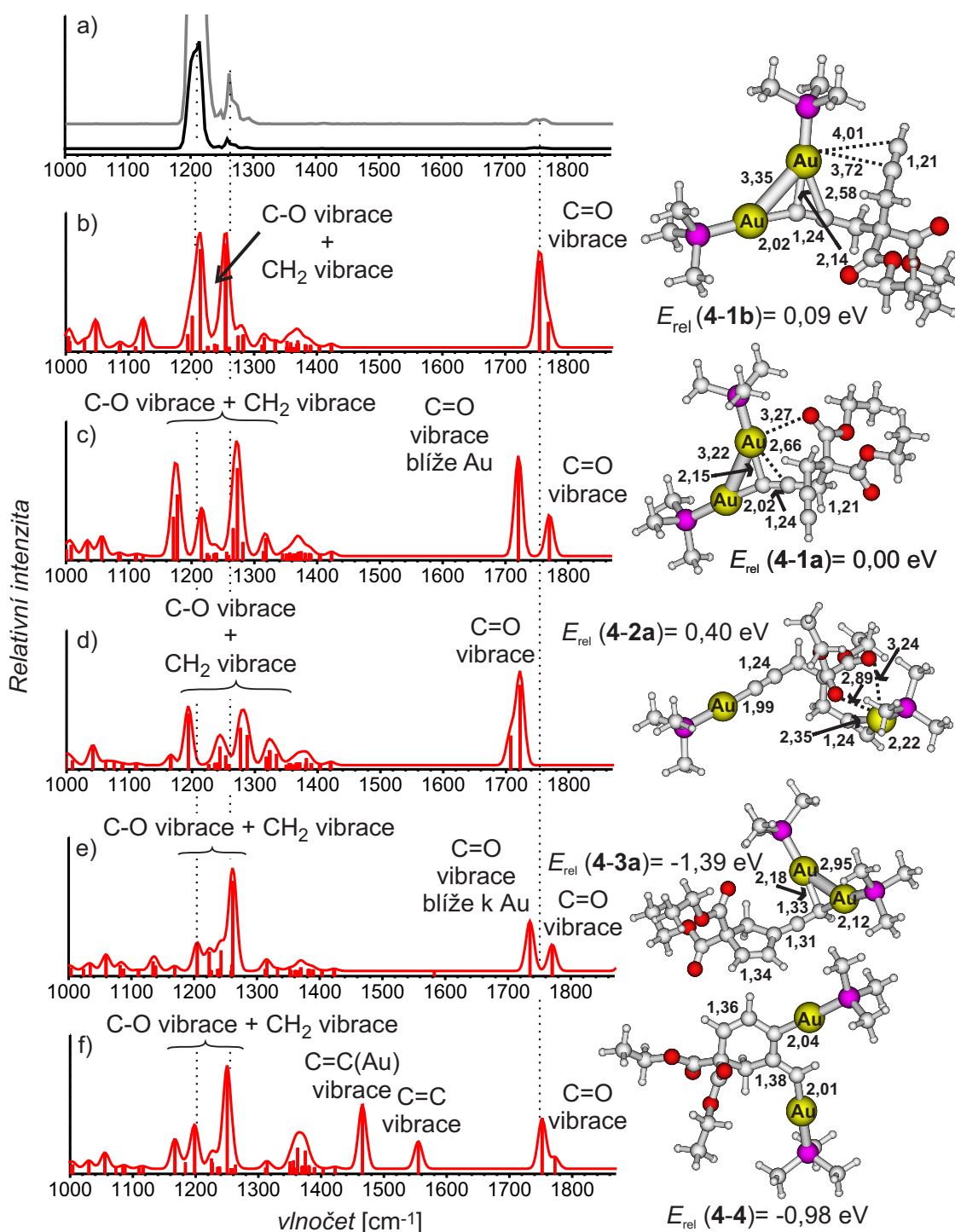


Obrázek 4.3.1: Studované izomery komplexu  $[\text{Au}_2(\text{PMe}_3)_2((\text{diethyl } 2,2\text{-dipropargylmalonát})\text{-H})]^+$ , kde  $\text{X} = \text{C}(\text{COOEt})_2$ .

nin obsahující diethyl malonátový skelet, na který je připojen buď jeden nebo dva uhlíkaté řetězce. Elektrosprejová ionizace methanolového roztoku obsahující  $\text{Au}(\text{PMe}_3)\text{Cl}$  a diethyl 2-propargylmalonát, diethyl 2,2-dipropargylmalonát nebo diethyl 2-butynyl-2-propargylmalonát vede převážně k tvorbě komplexů  $[\text{Au}_2(\text{PMe}_3)_2(\text{M-H})]^+$ . Disociace vyvolaná srážkou s xenonem u komplexů  $[\text{Au}_2(\text{PMe}_3)_2(\text{M-H})]^+$  vedla ke ztrátě  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)]^+$  (Rov. 4.1.1),  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)_2]^+$  (Rov. 4.1.2) a  $(\text{PMe}_3)$  (Rov. 4.1.3) (Obr. 4.1.2). Při porovnání rozpadových diagramů je vidět veliký rozdíl mezi komplexem obsahující monoyln a obsahující diyn. Zatímco fragmentace komplexu  $[\text{Au}_2(\text{PMe}_3)_2((\text{diethyl } 2\text{-propargylmalonát})\text{-H})]^+$  je velmi podobná komplexu obsahující fenylacetylen, tzn. ztráta  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)]^+$  je dominantnější fragmentační kanál. Fragmentace se drasticky změní u komplexů  $[\text{Au}_2(\text{PMe}_3)_2((\text{diethyl } 2,2\text{-dipropargylmalonát})\text{-H})]^+$  a  $[\text{Au}_2(\text{PMe}_3)_2((\text{diethyl } 2\text{-butynyl-2-propargylmalonát})\text{-H})]^+$ , tzn. ztráta  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)_2]^+$  je dominantnější fragmentační kanál. Experimentální vazebné energie pro ztrátu  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)]^+$  a  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)_2]^+$  jsem získala pomocí programu L-CID (Tab. 4.1.2). Experimentální vazebná energie pro ztrátu  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)]^+$  v komplexech  $[\text{Au}_2(\text{PMe}_3)_2(\text{M-H})]^+$  roste v pořadí  $\text{PhCCH} < \text{diethyl } 2\text{-propargylmalonát} < \text{diethyl } 2,2\text{-dipropargylmalonát} < \text{diethyl } 2\text{-butynyl-2-propargylmalonát}$ . Na druhou stranu ztráta  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)_2]^+$  vykazuje opačný trend, tudíž vazebná energie klesá v pořadí  $\text{PhCCH} > \text{diethyl } 2\text{-propargylmalonát} > \text{diethyl } 2,2\text{-dipropargylmalonát} \approx \text{diethyl } 2\text{-butynyl-2-propargylmalonát}$ .

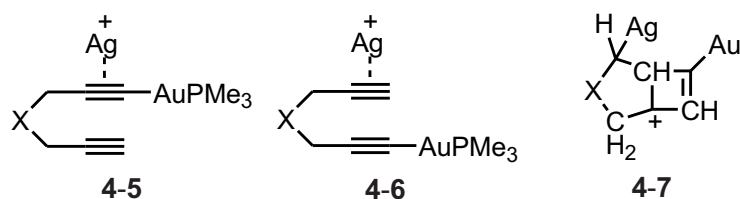
Pomocí teoretických výpočtů jsem studovala strukturu komplexů  $[\text{Au}_2(\text{PMe}_3)_2(\text{M-H})]^+$ . Abych si ověřila správnost teoreticky předpovězené struktury, provedla jsem studii komplexu  $[\text{Au}_2(\text{PMe}_3)_2((\text{diethyl } 2,2\text{-dipropargylmalonát})\text{-H})]^+$  pomocí infračervené mutlifotonové disociační spektroskopie. Bylo ukázáno, že  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)]^+$  se k diethyl malonátu koordinuje nesymetricky mezi dvě karbonylové skupiny, což vede k dvěma silným vibracím při  $1630$  a  $1740\text{ cm}^{-1}$ , vibrace při  $1320\text{--}1340\text{ cm}^{-1}$  odpovídaly vibracím C-O a  $\text{CH}_2$  skupiny.<sup>260</sup> IČMFD spektrum komplexu  $[\text{Au}_2(\text{PMe}_3)_2((\text{diethyl } 2,2\text{-dipropargylmalonát})\text{-H})]^+$  (Obr. 4.1.5) obsahuje jeden





Obrázek 4.3.2: a) Infračervené multifotonové disociační spektrum komplexu  $[\text{Au}_2(\text{PMe}_3)_2((\text{diethyl } 2,2\text{-dipropargylmalonát})\text{-H})]^+$  a teoretická spektra b) **4-1b**, c) **4-1a**, d) **4-2a**, e) **4-3a** a f) **4-4**. Vybrané vazebné délky jsou znázorněny černě a uvedené v Å. Teoretická spektra jsou znázorněna jako čárová spektra, která jsou doplněna konvolucí s gausovskou funkcí s šířkou v polovině maxima  $16 \text{ cm}^{-1}$ .

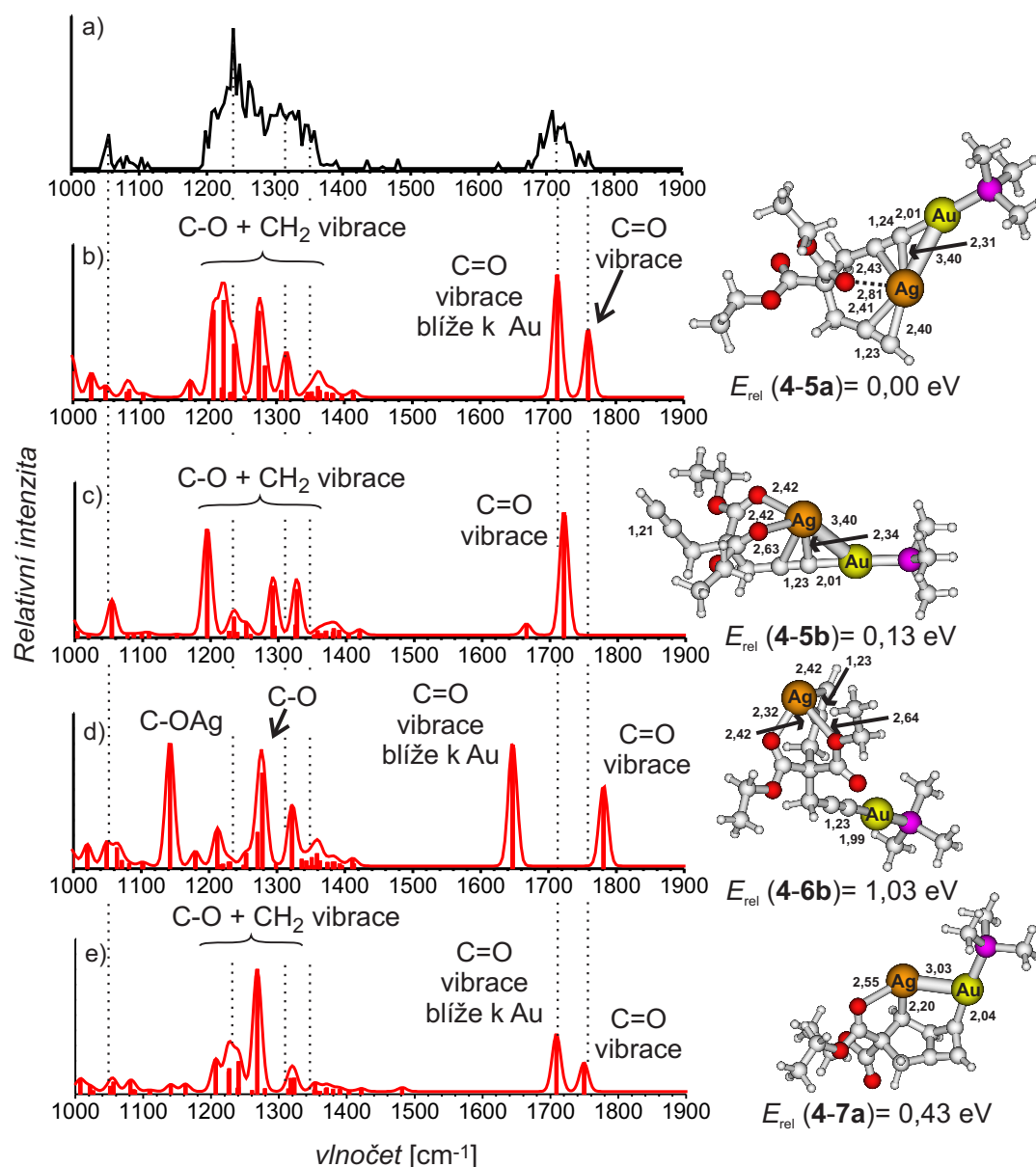
dominantní pík při  $1205\text{ cm}^{-1}$  a dva menší píky při  $1260\text{ cm}^{-1}$  a  $1750\text{ cm}^{-1}$ . Tudíž z porovnání s IČMFD spektrem diethyl malonátu je evidentní, že  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)]^+$  se nekoordinuje jen ke karbonylovým skupinám ethyl esteru. Pomocí teoretických výpočtů jsem porovnávala teoretická infračervená spektra různých izomerů komplexu  $[\text{Au}_2(\text{PMe}_3)_2((\text{diethyl } 2,2\text{-dipropargylmalonát})\text{-H})]^+$  (Obr. 4.3.1) s experimentálním IČMFD spektrem (Obr. 4.3.2). Nestabilnější izomer odpovídá struktuře, kde se  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)]^+$  koordinuje na trojnou vazbu acetylidu (**4-1**), což není překvapivé zjištění vzhledem k větší vazebné energii mezi  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)]^+$  a zlatným acetylidem než k neaktivované trojné CC vazbě. Avšak na rozdíl od komplexu  $[\text{Au}_2(\text{PMe}_3)_2(\text{PhCC})]^+$  se v komplexech  $[\text{Au}_2(\text{PMe}_3)_2(\text{M-H})]^+$ , kde M je diethyl 2-propargylmalonát, diethyl 2,2-dipropargylmalonát nebo diethyl 2-butynyl-2-propargylmalonát, oba atomy zlata nekoordinují symetricky na terminální uhlíkový atom trojné vazby, ale tvoří tzv. dinukleární  $\sigma, \pi$ -acetylidy zlata. Na rozdíl od komplexu  $[\text{Au}_2(\text{PMe}_3)_2(\text{PhCC})]^+$  v komplexech  $[\text{Au}_2(\text{PMe}_3)_2(\text{M-H})]^+$ , kde M je diethyl 2-propargylmalonát, diethyl 2,2-dipropargylmalonát nebo diethyl 2-butynyl-2-propargylmalonát, nenajdeme takovou polarizaci trojné vazby. Oba atomy trojné vazby acetylidu nesou záporný náboj, přičemž na terminálním atomu uhlíku je větší záporný náboj. To znamená, že i v tomto případě diaurované komplexy deaktivují trojnou vazbu pro možné nukleofilní reakce a budou nejspíše sami reagovat jako nukleofil. V nejstabilnější konformaci **4-1a** zlatný kation interaguje s jednou karbonylovou skupinou diethyl malonátu. Konformace **4-1b**, kde zlatný kation interaguje místo karbonylové skupiny s druhou trojnou vazbou diethyl 2,2-dipropargylmalonátu je o 0,09 eV výše v energii než **4-1a**. Porovnáním teoretických infračervených spekter konformerů **4-1a** a **4-1b** s experimentálním IČMFD spektrem komplexu  $[\text{Au}_2(\text{PMe}_3)_2((\text{diethyl } 2,2\text{-dipropargylmalonát})\text{-H})]^+$  (Obr. 4.3.2) je zřejmé, že na rozdíl od konformeru **4-1a** konformer **4-1b** vykazuje dobrou shodu teorie s experimentem. Nejzásadnější rozdíl v teoretických spektrech je posun vibrace jedné karbonylové skupiny, která se koordinuje ke zlatu, k nižším vlnovým u konformeru **4-1a**. Jelikož v experimentální spektru komplexu  $[\text{Au}_2(\text{PMe}_3)_2((\text{diethyl } 2,2\text{-dipropargylmalonát})\text{-H})]^+$  je vidět pouze jedna vibrace odpovídající karbonylovým skupinám, je zřejmé, že experimentální spektrum odpovídá teoretickému spektru konformeru **4-1b**. Výpočty predikují pro konformer **4-1b** vyšší energii než pro konformer **4-1a**, což je nejspíše důsledek toho, že DFT metoda podceňuje vazebnou energii mezi  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)]^+$  a trojnými vazbami, jak jsem ukázala v předchozí kapitole. Izomer **4-2a**, kde se  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)]^+$  nekoordinuje k trojné vazbě acetylidu, ale váže se k druhé trojné vazbě, leží o 0,40 eV výše v energii než izomer **4-1a**. Obě karbonylové skupiny jsou koordinovány ke kationtu zlata. Teoretické infračervené spektrum konfor-



Obrázek 4.3.3: Studované izomery komplexu  $[\text{AuAg}(\text{PMe}_3)((\text{diethyl 2,2-dipropargylmalonát})-\text{H})]^+$ , kde  $\text{X} = \text{C}(\text{COOEt})_2$ .

meru **4-2a** neodpovídá experimentálnímu IČMFD spektru (Obr. 4.3.2). Předpokládá se, že izomery analogické izomeru **4-2** představují klíčový intermediát v syntéze derivátů benzofulvenu.<sup>190</sup> Počáteční aktivace diynu  $\sigma$ -koordinací zlata vede k vzrůstu nukleofilicity  $\beta$ -uhlíku první trojné vazby. Druhá trojná vazba je aktivována  $\pi$ -koordinací. Teoretické výpočty profesora Hashmiho a kolektivu předpokládají, že jejich intermediát typu “**4-2**” leží níže v energii ve srovnání s izomerem “**4-1**” než náš izomer **4-2a**.<sup>193</sup> Tento výsledek ukazuje, že možnosti duální aktivace diynů silně závisí na jejich struktuře. Dále jsem také studovala izomery, které odpovídají produktům cykloizomerizace komplexu  $[\text{Au}_2(\text{PMe}_3)_2((\text{diethyl 2,2-dipropargylmalonát})-\text{H})]^+$ . Nejstabilnější izomer **4-3a** odpovídá pětičlenné kruhu s připojeným allenovým systémem. Nicméně teoretické infračervené spektrum produktu **4-3a** neodpovídá IČMFD spektru. Alternativní produkt **4-4** obsahující šestičlenný kruh leží výše v energii než **4-3a** a i tomto případě teoretické infračervené spektrum neodpovídá experimentálnímu. Struktury a teoretická spektra ostatních izomerů komplexu  $[\text{Au}_2(\text{PMe}_3)_2((\text{diethyl 2,2-dipropargylmalonát})-\text{H})]^+$  a jejich porovnání s experimentálním IČMFD spektrem jsem uvedla v Příloze této práce (Obr. 6.0.1 až Obr. 6.0.6)

Po detailní studii komplexů obsahující dva atomy zlata jsem studovala také komplexy acetylidů s jedním atomem stříbra a  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)]^+$ . Tyto komplexy jsou zajímavé, protože  $\text{AgSbF}_6$  se používá jako pomocný katalyzátor v řadě reakcí katalyzovaných zlatem. Při daných experimentálních podmínkách jsem nebyla schopná detekovat komplex  $[\text{AuAg}(\text{PMe}_3)(\text{PhCC})]^+$ . Tudíž jsem studovala komplexy  $[\text{AuAg}(\text{PMe}_3)(\text{M}-\text{H})]^+$ , kde  $\text{M}$  je diethyl 2-propargylmalonát, diethyl 2,2-dipropargylmalonát a diethyl 2-butyryl-2-propargylmalonát. Nejdříve jsem komplexy zkoumala pomocí hmotnostní spektrometrie. Disociace vyvolaná srážkou s xenonem u komplexů  $[\text{AuAg}(\text{PMe}_3)(\text{M}-\text{H})]^+$  vedla ke vzniku pěti fragmentačních kanálů ( $[\text{Ag}(\text{PMe}_3)]^+$  (Rov. 4.1.4),  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)]^+$  (Rov. 4.1.5),  $(\text{PMe}_3)$  (Rov. 4.1.6),  $\text{Ag}^+$  (Rov. 4.1.7) a  $[\text{Ag}(\text{C}_3\text{H}_2)]^+$  (Rov. 4.1.8)) (Obr. 4.1.4). Jelikož je fragmentace komplexů  $[\text{AuAg}(\text{PMe}_3)(\text{M}-\text{H})]^+$  složitá, nemohla jsem pro určení vazebných energií použít pro-



Obrázek 4.3.4: a) Infračervené multifotonové disociační spektrum komplexu  $[\text{AuAg}(\text{PMe}_3)((\text{diethyl } 2,2\text{-dipropargylmalonát})\text{-H})]^+$  a teoretická spektra b) **4-5a**, c) **4-5b**, d) **4-6a** a e) **4-7a**. Vybrané vazebné délky jsou znázorněny černě a uvedené v Å. Teoretická spektra jsou znázorněná jako čárová spektra, která jsou doplněna konvolucí s gausovskou funkcí s šířkou v polovině maxima  $16 \text{ cm}^{-1}$ .

gram L-CID. Přesto je z rozpadových diagramů zřejmé, že nejvýraznější jsou ztráty  $[\text{Ag}(\text{PMe}_3)]^+$  a  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)]^+$ . Tyto dvě ztráty jsem brala jako indikátor toho, jestli je preferovanější zlatný nebo stříbrný acetylid. Z rozpadových diagramů všech studovaných smíšených komplexů je evidentní, že prahová energie pro ztrátu  $[\text{Ag}(\text{PMe}_3)]^+$  je menší než pro ztrátu  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)]^+$ . Zatímco ztráta  $[\text{Ag}(\text{PMe}_3)]^+$  je preferovaná u komplexů  $[\text{AuAg}(\text{PMe}_3)(\text{M-H})]^+$  při nižších kolizních energiích, ztráta  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)]^+$  převažuje u vyšších kolizních energiích. To nejspíše znamená, že ztráta  $[\text{Ag}(\text{PMe}_3)]^+$  je termodynamicky preferovaná. Tento výsledek je v souladu s představou, že zlatný kation je vázán  $\sigma$  vazbou k acetylidu, kdežto stříbrný kation se váže k trojné vazbě pomocí  $\pi$ -koordinace. Ztráta  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)]^+$  se může uskutečnit až po přerušení  $\sigma$  vazby, tudíž je tato ztráta preferována až u vysokých kolizních energií. Pomocí teoretických výpočtů jsem ověřila, že teoretická vazebná energie pro ztrátu  $[\text{Ag}(\text{PMe}_3)]^+$  je nižší pro všechny studované komplexy než ztráta  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)]^+$  (Tab. 4.2.1).

Pro ověření struktury smíšených komplexů jsem porovnávala infračervené multifotonové disociační spektrum a teoretická infračervená spektra různých izomerů komplexu  $[\text{AuAg}(\text{PMe}_3)((\text{diethyl } 2,2\text{-dipropargylmalonát})\text{-H})]^+$  (Obr. 4.3.4 a Obr. 4.3.3). IČMFD spektrum smíšeného komplexu má dva dominantní píky při vlnočtech 1200 - 1400 a 1680 - 1780  $\text{cm}^{-1}$ . Pomocí teoretických výpočtů jsem zjistila, že nejstabilnější izomer **4-5a** odpovídá struktuře, kde se zlatný kation váže  $\sigma$  vazbou k acetylidu a stříbrný kation se koordinuje mezi obě trojné vazby a slabě také interaguje s jednou karbonylovou skupinou. Oba atomy trojné vazby acetylidu nesou záporný náboj stejně jako v případě diaurovaných komplexů, přičemž na terminálním atomu uhlíku je větší záporný náboj. To znamená, že i smíšené komplexy deaktivují trojnou vazbu pro možné nukleofilní reakce. Teoretické infračervené spektrum izomeru **4-5a** je v dobré shodě s experimentálním spektrem. Oblast píků mezi 1680 - 1780  $\text{cm}^{-1}$  odpovídá vibraci karbonylové vazby. Přičemž karbonylová skupina, která interaguje se stříbrem je posunuta k nižším vlnočtům na rozdíl od druhé nekoordinované karbonylové skupiny. Píky v oblasti 1200 - 1400  $\text{cm}^{-1}$  odpovídají vibracím jednoduché CO vazby a deformačním vibracím methylové skupiny. Konformer **4-5b**, kde se stříbrný kation váže pouze k acetylidové trojné vazbě a oběma karbonylovým skupinám, leží o 0,13 eV výše v energii než konformer **4-5a**. Přičemž teoretické infračervené spektrum konformeru **4-5b** neodpovídá experimentálně zjištěnému spektru komplexu  $[\text{AuAg}(\text{PMe}_3)_2((\text{diethyl } 2,2\text{-dipropargylmalonát})\text{-H})]^+$ . Izomer **4-6a**, kde se stříbro nekoordinuje na trojnou vazbu acetylidu, ale na druhou trojnou vazbu, leží o 1,03 eV výše v energii než izomer **4-5a** a teoretické infračervené spektrum opět neodpovídá experimentálním výsledkům. Podobně jako u acetylidů s dvěma zlatnými kationty i

v tomto případě teoretická infračervená spektra produktů cykloizomerizace nejsou v dobrém souladu s experimentálním IČMFD spektrem (Obr. 6.0.11 a Obr. 6.0.12). Nejlepší shodu jsem našla pro izomer **4-7a**. Ten však leží o 0,43 eV výše v energii než izomer **4-5a**, a tudíž je jeho vznik nepravděpodobný. Struktury a teoretická spektra ostatních izomerů komplexu  $[\text{AuAg}(\text{PMe}_3)((\text{diethyl } 2,2\text{-dipropargylmalonát})\text{-H})]^+$  a jejich porovnání s experimentálním IČMFD spektrem jsem uvedla v Příloze této práce (Obr. 6.0.7 až Obr. 6.0.12)

## 4.4 Souhrn

Určila jsem vazebné energie pro komplexy mezi  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)]^+$  nebo stříbrným kationtem a různými zlatnými acetylidy. Výsledky ukazují, že kation zlata stejně jako kation stříbra se váže silněji k zlatným acetylidům než k neaktivovaným trojným CC vazbám. Rozdíl mezi vazebnými energiemi  $[\text{Au}(\text{PMe}_3)]^+$  k zlatným acetylidům a neaktivovaným trojným vazbám se pohybuje okolo 0,5 eV. Studovala jsem také struktury diaurovaných a smíšených komplexů. Ukázala jsem, že komplex  $[\text{Au}_2(\text{PMe}_3)_2(\text{PhCC})]^+$  je geminálně diaurovaný, kdežto komplexy  $[\text{Au}_2(\text{PMe}_3)_2(\text{M-H})]^+$ , kde M je diethyl 2-propargylmalonát, diethyl 2,2-dipropargylmalonát a diethyl 2-butyryl-2-propargylmalonát, představují tzv. dinukleární  $\sigma, \pi$ -acetylidy zlata. Jeden kation zlata se váže  $\sigma$  vazbou na trojnou vazbu a druhý kation zlata interaguje se stejnou trojnou vazbou pomocí  $\pi$ -koordinace. V případě smíšených komplexů se stejně jako v předchozím případě kation zlata váže  $\sigma$  vazbou na trojnou vazbu a kation stříbra interaguje pomocí  $\pi$ -koordinace s oběma trojnými vazbami. Podle Mullikenovy populační analýzy oba atomy aktivované trojné vazby nesou záporný náboj jak v případě dizlatných tak smíšených komplexů. Tudíž tvorba komplexů mezi zlatnými acetylidy a zlatným nebo stříbrným kationtem vede k deaktivaci studovaných alkynů vůči nukleofilní adici.

Výsledky této kapitoly jsou publikovány v článku: 'Interaction of Gold Acetylides with Gold(I) or Silver(I) Cations' L. Jašíková, J. Roithová; *Organometallics* 32, 7025 (2013).

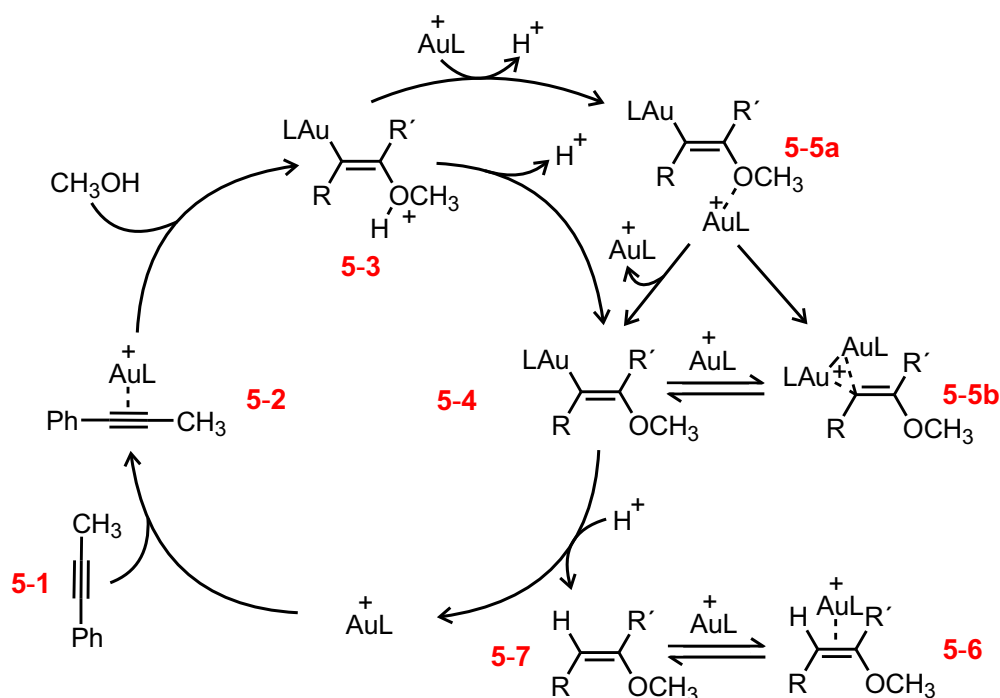
## Kapitola 5

# Mechanismus adice nukleofilů na alkyny katalyzované zlatem

Tato kapitola pojednává o studiu reakčních intermediátů adice methanolu na 1-fenylpropyn katalyzované zlatem. V roce 2012 byla naší skupinou publikována práce zabývající se mechanismem adice methanolu na trojnou vazbu alkynů.<sup>71</sup> Bylo navrženo, že reakce probíhá takzvaným mechanismem duální aktivace, kdy klíčovým intermediátem jsou diaurované komplexy obsahující dva atomy zlata (Obr. 5.0.1). Mechanismus byl studován pomocí kombinace různých metod, přičemž zde byla poprvé použita nová metoda (zpožděné značení reaktantu) pro zkoumání reakčních intermediátů s použitím hmotnostní spektrometrie. Mým cílem bylo ukázat platnost této metody při studování efektů jako je kyselost reakční směsi nebo koncentrace stříbrných kationtů na poločas života sledovaných diaurovaných intermediátů a dále zjistit jaký vliv mají ligandy v komplexech zlata na reaktivitu 1-fenylpropynu. Pro porovnání získaných výsledků jsem použila také NMR spektroskopii a teoretické výpočty.

### 5.1 Experimentální výsledky

Adici methanolu na alkyny katalyzovanou zlatem jsem zkoumala s použitím hmotnostní spektrometrie s elektrosprejovou ionizací (ESI-MS) a nukleární magnetické rezonanční (NMR) spektrometrie. Zaměřila jsem se na studii adice methanolu na 1-fenylpropyn katalyzované různými zlatnými katalyzátory ( $\text{AuCl(PPh}_3\text{)}$  a/nebo  $\text{AuCl(IPr)}$ ).



Obrázek 5.0.1: Navržený mechanismus pro zlatem katalyzovanou adici methanolu na 1-fenylpropyn, kde R a R' je buď fenyl nebo methyl.<sup>71</sup>

Tabulka 5.1.1: Příprava roztoků katalyzátorů.

		roztok 1	roztok 2	roztok 3	roztok 4	roztok 5
roztok	AuCl(PPh <sub>3</sub> )	4,8 mg	4,8 mg	-	2,4 mg	2,4 mg
zlatných	AuCl(IPr)	-	-	6 mg	3 mg	3 mg
katalyzátorů	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0,2 ml	0,2 ml	0,2 ml	0,2 ml	0,2 ml
roztok	AgSbF <sub>6</sub>	4 mg	4 mg	4 mg	4 mg	4 mg
ostatních	TsOH	-	3 mg	-	-	3 mg
komponent	CH <sub>3</sub> OH	1,4 ml	1,4 ml	1,4 ml	1,4 ml	1,4 ml

### 5.1.1 Hmotnostní spektrometrie

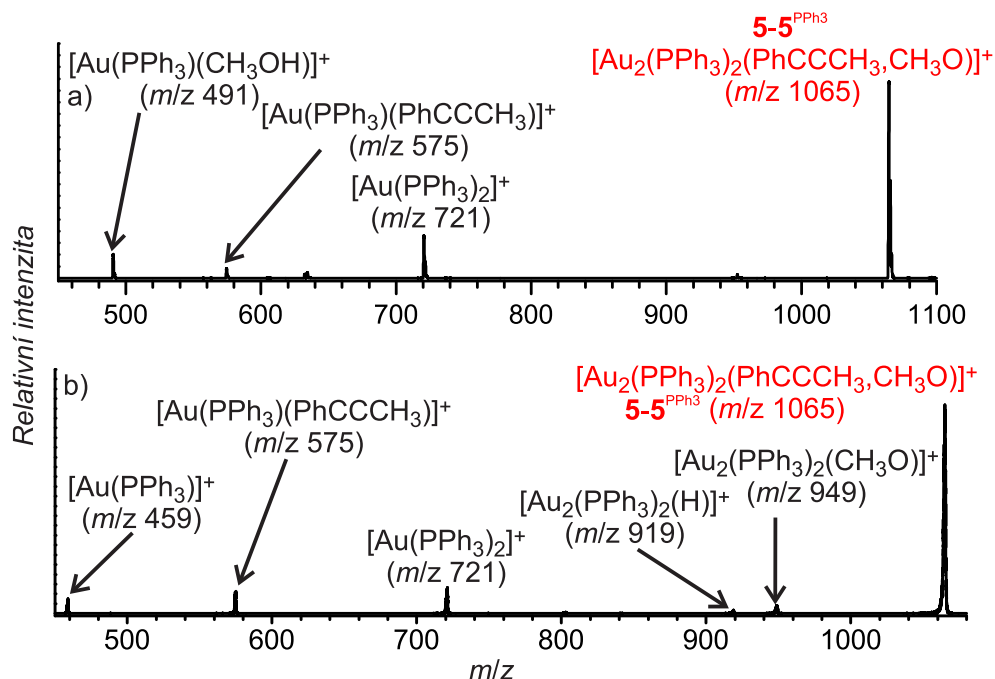
#### Příprava reakčních směsí

Roztoky katalyzátorů jsem si připravila podle Tab. 5.1.1. Nejdříve jsem rozpustila zlatný katalyzátor v malém množství CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a další komponenty (AgSbF<sub>6</sub> nebo TsOH) jsem rozpustila v CH<sub>3</sub>OH. Následně jsem oba roztoky smíchala a nechala míchat po dobu 30 minut. Vzniklou sraženinu jsem odfiltrovala. Zbýlý roztok aktivovaného katalyzátoru jsem dále používala podle postupu uvedeného níže.

a) Značení pomocí CD<sub>3</sub>OH (nebo CD<sub>3</sub>OD)

Smíchala jsem 0,33 ml roztoku aktivovaného katalyzátoru (roztok 1 až 5





Obrázek 5.1.1: a) ESI-MS zdrojové spektrum methanolového roztoku 1-fenylpropynu s 2,5 mol%  $\text{AuCl(PPh}_3\text{)}$ / 3 mol%  $\text{AgSbF}_6$ . b) CID spektrum komplexu  $[\text{Au}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{PhCCCH}_3, \text{CH}_3\text{O})]^+$  ( $m/z$  1065) ( $E_{\text{coll}} = 4,4$  eV,  $p_{\text{Xe}} = 0,2$  mTorr).

v Tab. 5.1.1) s 1 ml 0,08 M roztoku 1-fenylpropynu v  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Reakční směs jsem nechala reagovat po čas zpoždění  $t_D$ . Poté jsem k reakční směsi přidala 1,33 ml  $\text{CD}_3\text{OH}$  (nebo  $\text{CD}_3\text{OD}$ ).

b) Značení pomocí  $\text{CD}_3\text{OH}$  (nebo  $\text{CD}_3\text{OD}$  nebo  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) a  $\text{PhCCCH}_3$  (nebo  $\text{PhCCCD}_3$ )

Smíchala jsem 0,1 ml roztoku aktivovaného katalyzátoru (roztok 1, 2 a 4 v Tab. 5.1.1) s 0,3 ml 0,08 M roztoku 1-fenylpropynu v  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Reakční směs jsem nechala reagovat po čas zpoždění  $t_D$ . Poté jsem k reakční směsi přidala 0,4 ml 0,06 M roztoku  $\text{PhCCCH}_3$  (nebo  $\text{PhCCCD}_3$ ) v  $\text{CD}_3\text{OH}$  (nebo  $\text{CD}_3\text{OD}$  nebo  $\text{CH}_3\text{OH}$ ).

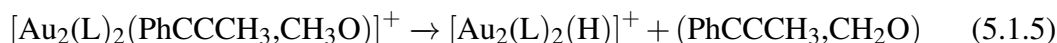
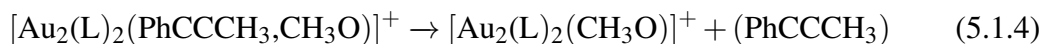
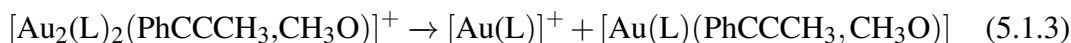
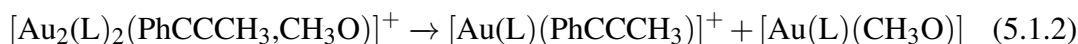
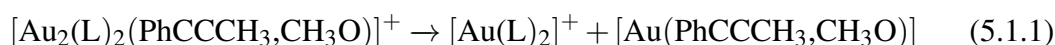
c) Značení pomocí  $\text{PhCCCD}_3$

Smíchala jsem 0,2 ml roztoku aktivovaného katalyzátoru (roztok 1 v Tab. 5.1.1) s 0,6 ml 0,08 M roztoku 1-fenylpropynu v  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Reakční směs jsem nechala reagovat po čas zpoždění  $t_D$ . Poté jsem k reakční směsi přidala 6  $\mu\text{l}$   $\text{PhCCCD}_3$ .

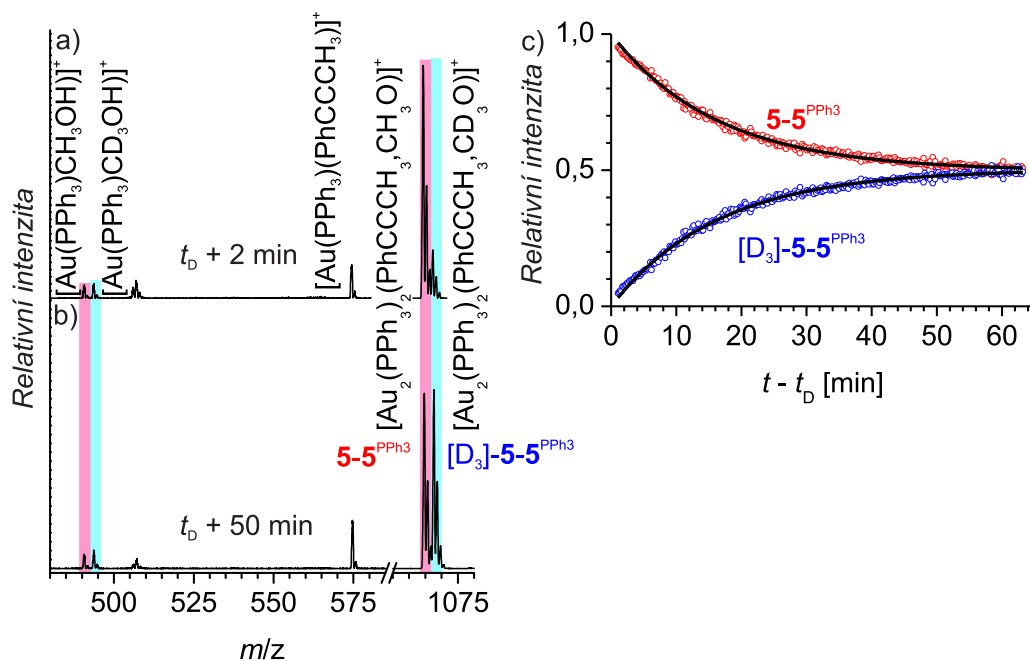
## Výsledky

Elektrosprejová ionizace methanolového roztoku 1-fenylpropynu,  $\text{AuCl(PPh}_3\text{)}$  a  $\text{AgSbF}_6$  vede jednak ke komplexům  $[\text{Au(PPh}_3)_2]^+$  ( $m/z$  721) a  $[\text{Au(PPh}_3)(\text{CH}_3\text{OH})]^+$

( $m/z$  491), které neobsahují alkyň, jednak ke komplexům obsahující reaktant ( $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{PhCCCH}_3)]^+$  ( $m/z$  575) a **5-5**<sup>PPh<sub>3</sub></sup>  $[\text{Au}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{PhCCCH}_3, \text{CH}_3\text{O})]^+$  ( $m/z$  1065)) (Obr. 5.1.1a). CID spektrum selektivně vybraného iontu **5-5**<sup>PPh<sub>3</sub></sup> vede ke ztrátě  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]^+$  (Rov. 5.1.1),  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{PhCCCH}_3)]^+$  (Rov. 5.1.2),  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)]^+$  (Rov. 5.1.3),  $[\text{Au}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{O})]^+$  (Rov. 5.1.4) a  $[\text{Au}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{H})]^+$  (Rov. 5.1.5) (Obr. 5.1.1b).



Bylo ukázáno, že komplex  $[\text{Au}_2(\text{PMe}_3)_2(\text{PhCCCH}_3, \text{CH}_3\text{O})]^+$  představuje geminálně diaurovaný intermediát, který by mohl být součástí katalytického cyklu adice methanolu na alkyny.<sup>71</sup> Proto jsem se zaměřila na studium komplexu **5-5**<sup>PPh<sub>3</sub></sup>  $[\text{Au}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{PhCCCH}_3, \text{CH}_3\text{O})]^+$ . Zkoumala jsem tento komplex pomocí metody zpožděného značení reaktantu (podrobněji popsáné v sekci 2.1.1.2), která je založená na sledování reakční směsi, která obsahuje izotopicky značený a neznačený reaktant. Jeden z reaktantů např. značený je k reakční směsi přidán s časovým zpožděním  $t_D$ . Tento trik umožňuje sledovat s jakou rychlostí se studovaný komplex rozpadá, což znamená, že je možné určit poločas života takového komplexu. Roztok obsahující 1-fenylpropyn,  $\text{AuCl}(\text{PPh}_3)$ ,  $\text{AgSbF}_6$  v  $\text{CH}_3\text{OH}$  jsem nechala míchat po dobu 5 minut, tato doba představuje časové zpoždění  $t_D$ . Poté jsem k roztoku přidala značený reaktant  $\text{CD}_3\text{OH}$  a



Obrázek 5.1.2: ESI-MS zdrojová spektra methanolového roztoku 1-fenylpropynu s 2,5 mol%  $\text{AuCl}(\text{PPh}_3)$ / 3 mol%  $\text{AgSbF}_6$  a) 2 minuty a b) 50 minut po přidání  $\text{CD}_3\text{OH}$ . c) Závislost relativní intenzity  $5-5^{\text{PPh}_3}$  a  $[\text{D}_3]-5-5^{\text{PPh}_3}$  na čase po přidání  $\text{CD}_3\text{OH}$  k roztoku 1-fenylpropynu s 2,5 mol%  $\text{AuCl}(\text{PPh}_3)$ / 3 mol%  $\text{AgSbF}_6$  v  $\text{CH}_3\text{OH}$ , který reagoval po dobu 5 minut. Černé čáry znázorňují fity pomocí rovnic 5.1.6 a 5.1.7.

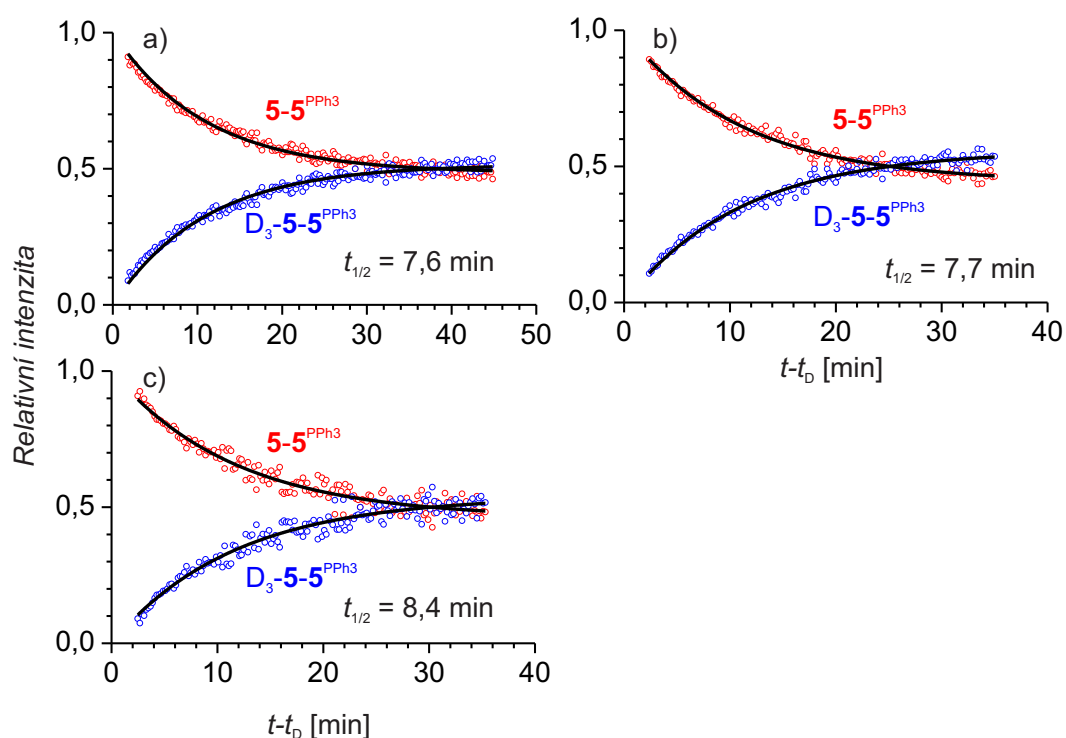
Tabulka 5.1.2: Poločasy života komplexu  $\mathbf{5-5^{PPh_3}}$   $[\text{Au}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{PhCCCH}_3, \text{CH}_3\text{O})]^+$ .

katalyzátor	přidaný reaktant	aditiva	$\mathbf{5-5^{PPh_3}}$	$\mathbf{5-5^{PPh_3}}$
			$t_{1/2}$ [min]	$k_{\text{III}}$ [ $\text{min}^{-1}$ ]
Au(PPh <sub>3</sub> )/ 1,2 ekv. Ag	CD <sub>3</sub> OH	-	11,3 ± 1,7	0,063 ± 0,009
	CD <sub>3</sub> OD	-	12,2 ± 0,8	0,057 ± 0,004
Au(PPh <sub>3</sub> )/ 0,5 ekv. Ag	CD <sub>3</sub> OH	-	10,9 ± 1,1	0,064 ± 0,007
Au(PPh <sub>3</sub> )/ 2 ekv. Ag	CD <sub>3</sub> OH	-	10,3 ± 0,8	0,068 ± 0,005
Au(PPh <sub>3</sub> )/ 5 ekv. Ag	CD <sub>3</sub> OH	-	11,0 ± 1,3	0,063 ± 0,008
Au(PPh <sub>3</sub> )/ 1,2 ekv. Ag	CD <sub>3</sub> OH	TsOH	7,0 ± 1,6	0,101 ± 0,023
	PhCCCD <sub>3</sub>	-	4,2 ± 0,4	0,167 ± 0,018
	PhCCCH <sub>3</sub> , CD <sub>3</sub> OH	-	7,3 ± 0,6	0,096 ± 0,009
	PhCCCH <sub>3</sub> , CD <sub>3</sub> OH	TsOH	3,7 ± 0,3	0,188 ± 0,014
Au(PPh <sub>3</sub> )/	CD <sub>3</sub> OD	-	7,0 ± 1,0	0,098 ± 0,016
Au(IPr)/ 1,2 ekv. Ag	CD <sub>3</sub> OD	TsOH	3,5 ± 0,3	0,198 ± 0,014
	PhCCCD <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub> OH	-	3,2 ± 0,3	0,218 ± 0,019
2Au(PPh <sub>3</sub> )/ Au(IPr)/ 1,2 ekv. Ag	CD <sub>3</sub> OD	-	8,1 ± 1,4	0,087 ± 0,015
2Au(PPh <sub>3</sub> )/ 2Au(IPr)/ 1,2 ekv. Ag	CD <sub>3</sub> OD	-	8,4 ± 2,4	0,088 ± 0,030

okamžitě jsem začala reakční směs sledovat pomocí ESI-MS. Ve spektru nahraném po dvou minutách po smíchání se značeným reaktantem (CD<sub>3</sub>OH) je jen velmi málo značeného komplexu [D<sub>3</sub>]- $\mathbf{5-5^{PPh_3}}$  (Obr. 5.1.2a). Nicméně po jedné hodině je poměr intenzit  $\mathbf{5-5^{PPh_3}}$  a [D<sub>3</sub>]- $\mathbf{5-5^{PPh_3}}$  roven 1:1 (Obr. 5.1.2b). Kdežto například u komplexu mezi katalyzátorem a methanolem, kdy je poměr intenzit komplexů  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{CH}_3\text{OH})]^+$  a  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{CD}_3\text{OH})]^+$  už po dvou minutách roven 1:1, se rovnováha mezi značeným a neznačeným komplexem ustanoví tak rychle, že ji není možné sledovat pomocí současné techniky.

Časovou závislost relativních intenzit  $\mathbf{5-5^{PPh_3}}$  a [D<sub>3</sub>]- $\mathbf{5-5^{PPh_3}}$  (Obr. 5.1.2c) (součet intenzit  $\mathbf{5-5^{PPh_3}}$  a [D<sub>3</sub>]- $\mathbf{5-5^{PPh_3}}$  jsem normalizovala na 1) jsem fitovala pomocí rovnic (odvození viz sekce 2.1.1.2):

$$[\mathbf{5-5^{PPh_3}}]_t = e^{-k_{\text{III}}t} + [\mathbf{5-5^{PPh_3}}]_{\text{rov}}(1 - e^{-k_{\text{III}}t}) \quad (5.1.6)$$



Obrázek 5.1.3: Závislost relativní intenzity  $5-5^{\text{PPh}_3}$  a  $[\text{D}_3]-5-5^{\text{PPh}_3}$  na čase po přidání  $\text{CD}_3\text{OH}$  k roztoku 1-fenylpropynu s 2,5 mol%  $\text{AuCl}(\text{PPh}_3)$ / 3 mol%  $\text{AgSbF}_6$  v  $\text{CH}_3\text{OH}$ , který reagoval po dobu a) 2,5, b) 10 a c) 30 minut. Černé čáry znázorňují fity pomocí rovnic 5.1.6 a 5.1.7.

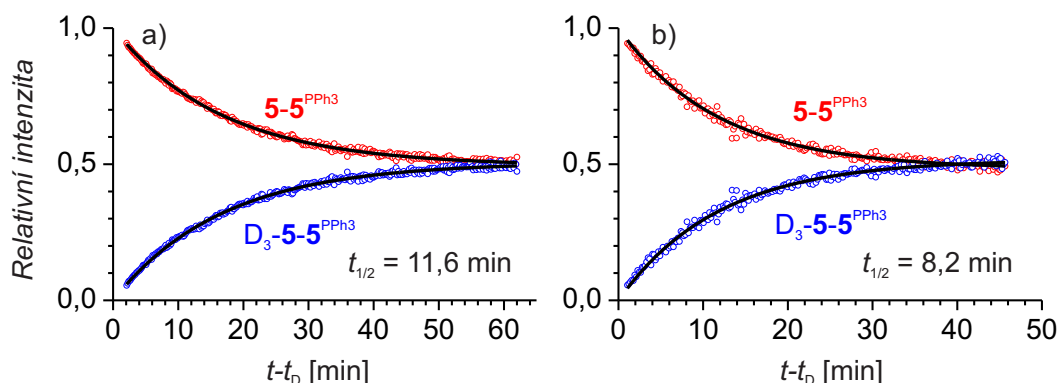
$$[\text{D}_3-5-5^{\text{PPh}_3}]_t = [\text{D}_3-5-5^{\text{PPh}_3}]_{\text{rov}}(1 - e^{-k_{\text{III}}t}), \quad (5.1.7)$$

kde  $k_{\text{III}}$  je rychlostní konstanta s jakou se komplex  $5-5^{\text{PPh}_3}$  rozpadá. Získaná rychlostní konstanta  $k_{\text{III}}$  odpovídala hodnotě  $0,063 \pm 0,009 \text{ min}^{-1}$ , což představuje poločas života  $11,3 \pm 1,7$  minut (Tab. 5.1.2).

Studovala jsem vliv času zpoždění  $t_{\text{D}}$  na určení rychlostní konstanty  $k_{\text{III}}$  (Tab. 5.1.3). Zpoždění  $t_{\text{D}}$  by mělo být dostatečně dlouhé, aby mohlo vzniknout přiměřené množství neznačeného intermediátu. Na druhou stranu nesmí být zpoždění  $t_{\text{D}}$  ani příliš dlouhé, protože po delší reakční době můžou začít hrát roli na určení rychlostní konstanty další komplikující efekty (např. degradace katalyzátoru, vliv vedlejších produktů atd.). Je zřejmé (Tab. 5.1.3 a Obr. 5.1.3), že vliv časového zpoždění  $t_{\text{D}}$  na určení rychlostní konstanty  $k_{\text{III}}$  je velmi malý. Pro další experimenty jsem vždy použila časové zpoždění  $t_{\text{D}}$  5 minut. Série experimentů, jejichž výsledky jsou shrnuty v Tab. 5.1.3, jsem prováděla s jinou šarží  $\text{AuCl}(\text{PPh}_3)$  než v ostatních případech u experimentů shrnutých v Tabulce 5.1.2. S použitím nového vzorku katalyzátoru byl poločas života intermediátu  $5-5^{\text{PPh}_3}$

Tabulka 5.1.3: Vliv času zpoždění  $t_D$  na určení rychlostní konstanty  $k_{III}$  pro rozpad diaurovaného intermediátu  $5-5^{PPh_3}$  v reakci katalyzované  $AuCl(PPh_3)$ .

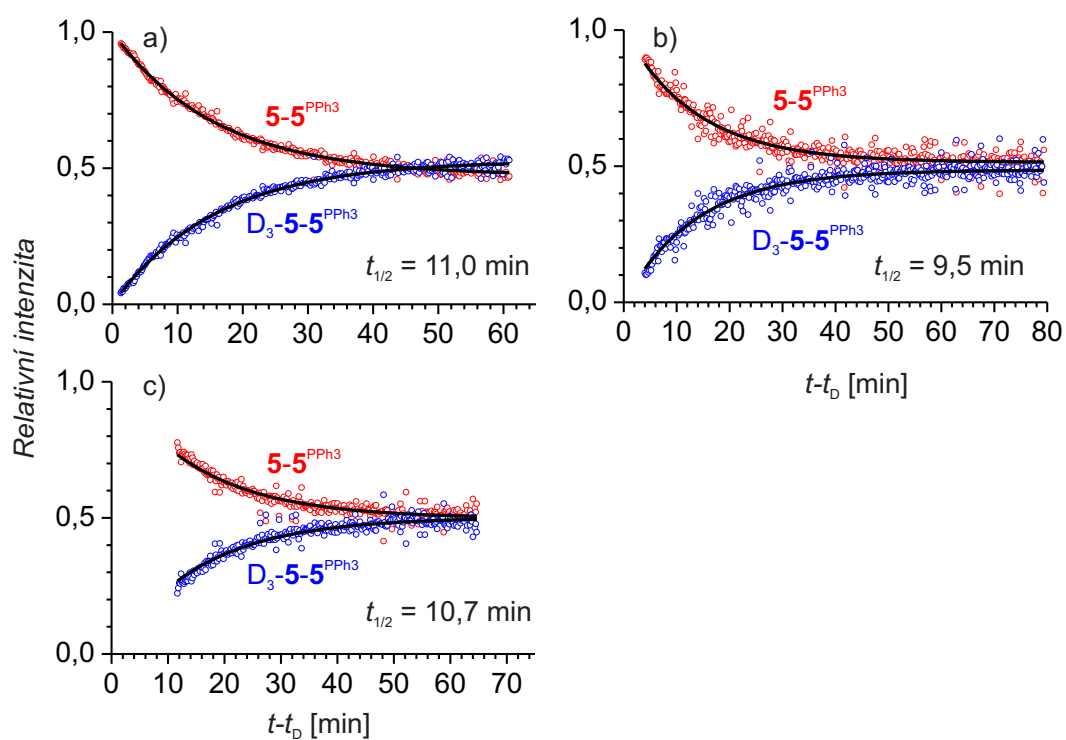
katalyzátor	přidaný reaktant	$t_D$ [min]	$k_{III}$ [ $\text{min}^{-1}$ ]	$t_{1/2}$ [min]
$Au(PPh_3)/1,2$ ekv. Ag	$CD_3OH$	2,5	$0,081 \pm 0,010$	$8,7 \pm 1,2$
		10	$0,086 \pm 0,005$	$8,1 \pm 0,4$
		30	$0,083 \pm 0,001$	$8,4 \pm 0,1$


 Obrázek 5.1.4: a) Závislost relativní intenzity  $5-5^{PPh_3}$  a  $[D_3]-5-5^{PPh_3}$  na čase po přidání  $CD_3OD$  k roztoku 1-fenylpropynu s 2,5 mol%  $AuCl(PPh_3)/3$  mol%  $AgSbF_6$  v  $CH_3OH$ , který reagoval po dobu 5 minut. b) Závislost relativní intenzity  $5-5^{PPh_3}$  a  $[D_3]-5-5^{PPh_3}$  na čase po přidání  $CD_3OH$  k roztoku 1-fenylpropynu s 2,5 mol%  $AuCl(PPh_3)/3$  mol%  $AgSbF_6/4$  mol%  $TsOH$  v  $CH_3OH$ , který reagoval po dobu 5 minut. Černé čáry znázorňují fity pomocí rovnic 5.1.6 a 5.1.7.

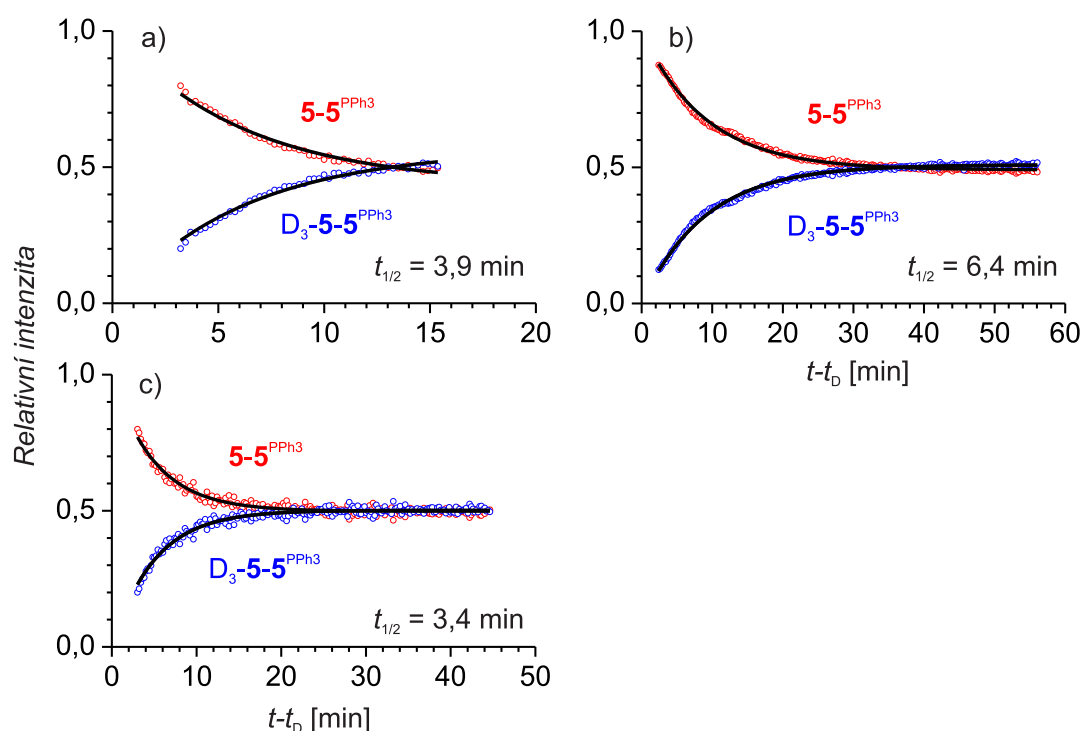
shodně pro všechny experimenty nižší o 35 %. Reakci jsem s jinou šarží  $AuCl(PPh_3)$  sledovala také pomocí NMR spektroskopie a zjistila jsem, že reakce je rychlejší o 37 % (Tab. 5.1.4 a Obr. 5.1.15b). Tyto výsledky ukazují, že změny v reakční směsi (např. v mém případě aktivnější katalyzátor) jsem pomocí naší nové metody schopna dobře sledovat.

Dále jsem studovala, jestli použití  $CD_3OD$  místo  $CD_3OH$  má vliv na určení poločasu života intermediátu  $[Au_2(PPh_3)_2(PhCCCH_3,CH_3O)]^+$ . Zjistila jsem, že při přidání  $CD_3OD$  do reakční směsi je poločas života  $5-5^{PPh_3}$  srovnatelný v rámci experimentální chyby s přidáním  $CD_3OH$  (Tab. 5.1.2 a Obr. 5.1.4a). Studovala jsem také vliv přídavku kyseliny na kinetická data adice methanolu na 1-fenylpropyn. Po přídavku 4 mol% *p*-toluensulfonové kyseliny ( $TsOH$ ) do reakční směsi poločas života komplexu  $[Au_2(PPh_3)_2(PhCCCH_3,CH_3O)]^+$  klesl na 7 minut (Tab. 5.1.2 a Obr. 5.1.4b).

Bylo zjištěno, že v některých reakcích katalyzovaných zlatem hraje velkou roli přítomnost a množství stříbrné soli.<sup>221</sup> Zkoumala jsem vliv koncentrace stříbrné soli v reakční směsi na poločas života komplexu  $5-5^{PPh_3}$ . Použila jsem 0,5, 2 a 5 ekvivalentů



Obrázek 5.1.5: Závislost relativní intenzity  $5-5^{PPh_3}$  a  $[D_3]-5-5^{PPh_3}$  na čase po přidání  $CD_3OH$  k roztoku 1-fenylpropynu s 2,5 mol%  $AuCl(PPh_3)$ / a) 1,25, b) 5 a c) 12,5 mol%  $AgSbF_6$  v  $CH_3OH$ , který reagoval po dobu 5 minut. Černé čáry znázorňují fity pomocí rovnic 5.1.6 a 5.1.7.



Obrázek 5.1.6: a) Závislost relativní intenzity  $5-5^{PPh_3}$  a  $[D_3]-5-5^{PPh_3}$  na čase po přidání PhCCCD<sub>3</sub> k roztoku 1-fenylpropynu s 2,5 mol% AuCl(PPh<sub>3</sub>)/ 3 mol% AgSbF<sub>6</sub> v CH<sub>3</sub>OH, který reagoval po dobu 5 minut. b) Závislost času na relativní intenzitě  $5-5^{PPh_3}$  a  $[D_3]-5-5^{PPh_3}$  po přidání PhCCCH<sub>3</sub> a CD<sub>3</sub>OH k roztoku 1-fenylpropynu s 2,5 mol% AuCl(PPh<sub>3</sub>)/ 3 mol% AgSbF<sub>6</sub> v CH<sub>3</sub>OH, který reagoval po dobu 5 minut. c) Závislost času na relativní intenzitě  $5-5^{PPh_3}$  a  $[D_3]-5-5^{PPh_3}$  po přidání PhCCCH<sub>3</sub> a CD<sub>3</sub>OH k roztoku 1-fenylpropynu s 2,5 mol% AuCl(PPh<sub>3</sub>)/ 3 mol% AgSbF<sub>6</sub> / 4 mol% TsOH v CH<sub>3</sub>OH, který reagoval po dobu 5 minut. Černé čáry znázorňují fity pomocí rovnic 5.1.6 a 5.1.7.

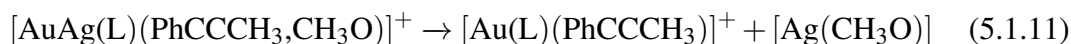
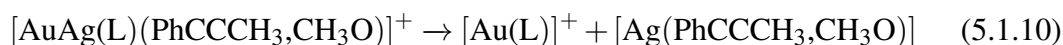
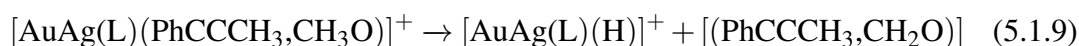
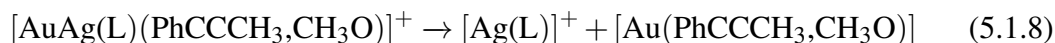
AgSbF<sub>6</sub> vůči AuCl(PPh<sub>3</sub>). Zjistila jsem, že poločas intermediátu  $5-5^{PPh_3}$  byl v rámci experimentální chyby srovnatelný pro všechny reakční směsi s různými koncentracemi stříbrných kationtů a odpovídal i standardní reakční směsi, ve které jsem používala 1,2 ekvivalentu AgSbF<sub>6</sub> (Tab. 5.1.2 a Obr. 5.1.5).

Kromě značení methanolu při určování poločasu života komplexu  $5-5^{PPh_3}$  je možné použít značený 1-fenylpropyn (PhCCCD<sub>3</sub>). S použitím PhCCCD<sub>3</sub> klesl poločas života  $5-5^{PPh_3}$  oproti použití CD<sub>3</sub>OH na 4,2 minuty oproti 11,3 minuty (Tab. 5.1.2 a Obr. 5.1.6a). Experiment jsem prováděla tak, že jsem ke standardní reakční směsi přidala ekvimolární množství PhCCCD<sub>3</sub>, což znamená, že jsem ve finální reakční směsi měla dvojnásobnou koncentraci katalyzátoru a čtyřnásobnou koncentraci alkynu oproti standardní reakční směsi při přidání značeného methanolu. Následně jsem chtěla udržet koncentraci katalyzátoru stejnou a koncentraci alkynu dvojnásobnou oproti standardní

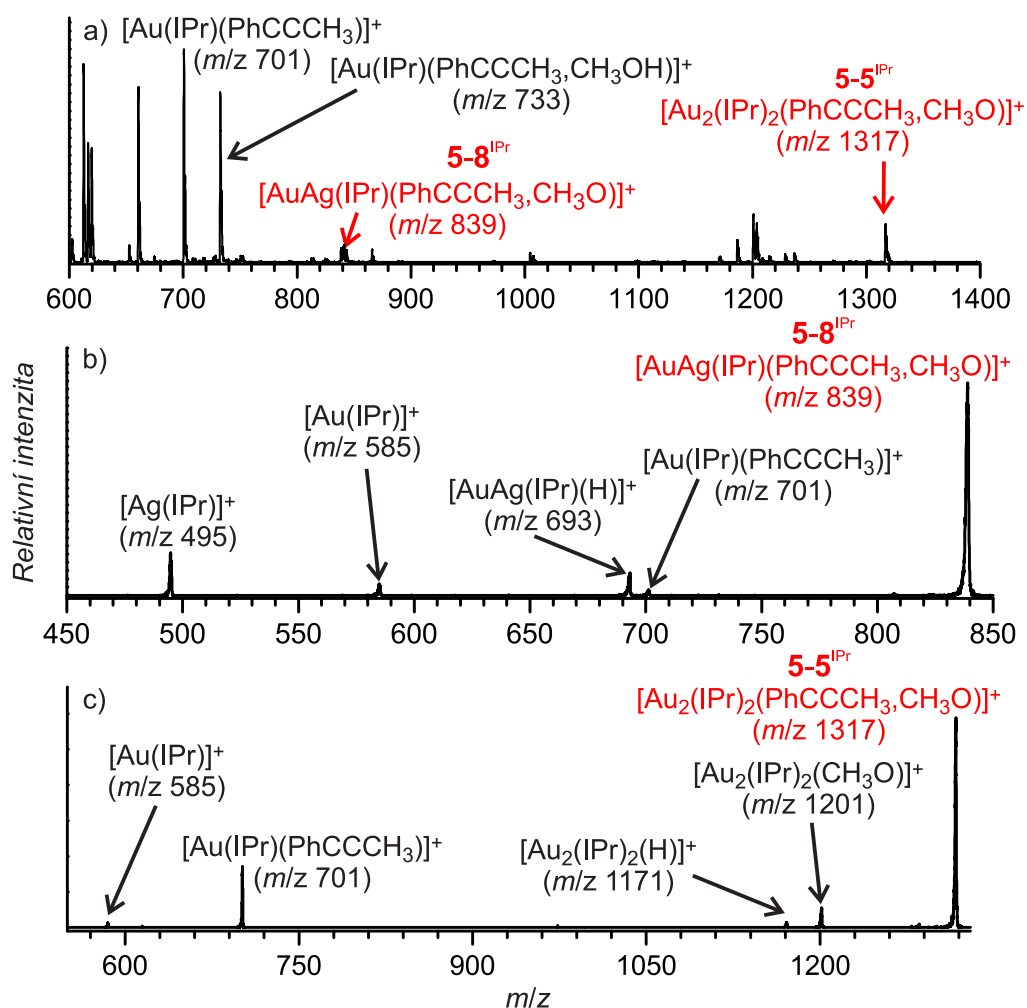


reakční směsi při přidání značeného methanolu. Tudíž jsem do reakční směsi přidala  $\text{CD}_3\text{OH}$  a jeden ekvivalent  $\text{PhCCCH}_3$ . Pomocí tohoto experimentu jsem zjistila, že poločas života intermediátu **5-5**<sup>PPh<sub>3</sub></sup> je v tomto uspořádání 7,3 minut (Tab. 5.1.2 a Obr. 5.1.6b). To jasně ukazuje, že alkyn napomáhá při rozpadu diaurovaných komplexů **5-5**<sup>PPh<sub>3</sub></sup>. Ve stejném uspořádání jsem přidala do reakční směsi kromě  $\text{CD}_3\text{OH}/\text{PhCCCH}_3$  i 4 mol% kyselinu *p*-toluensulfonovou (TsOH). Stejně jako v případě přidání pouze  $\text{CD}_3\text{OH}$  klesl poločas života intermediátu **5-5**<sup>PPh<sub>3</sub></sup> po okyselení směsi přibližně na polovinu (3,7 minut) (Obr. 5.1.6c).

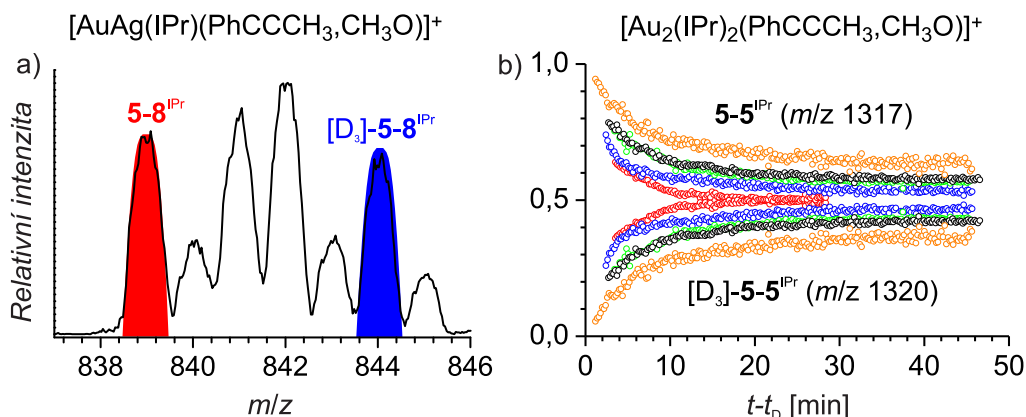
Dále jsem pomocí hmotnostní spektrometrie prováděla stejné experimenty se zlatným katalyzátorem  $\text{AuCl}(\text{IPr})$ , který obsahuje karbenový ligand. Elektrosprejová ionizace methanolového roztoku 1-fenylpropynu,  $\text{AuCl}(\text{IPr})$  a  $\text{AgSbF}_6$  vede ke čtyřem komplexům obsahující 1-fenylpropyn ( $[\text{Au}(\text{IPr})(\text{PhCCCH}_3)]^+$  ( $m/z$  701),  $[\text{Au}(\text{IPr})(\text{PhCCCH}_3, \text{CH}_3\text{OH})]^+$  ( $m/z$  733), **5-8**<sup>IPr</sup>  $[\text{AuAg}(\text{IPr})(\text{PhCCCH}_3, \text{CH}_3\text{O})]^+$  ( $m/z$  839) a **5-5**<sup>IPr</sup>  $[\text{Au}_2(\text{IPr})_2(\text{PhCCCH}_3, \text{CH}_3\text{O})]^+$  ( $m/z$  1317)) (Obr. 5.1.7a). CID komplexu **5-8**<sup>IPr</sup>  $[\text{AuAg}(\text{IPr})(\text{PhCCCH}_3, \text{CH}_3\text{O})]^+$  ( $m/z$  839) vede ke ztrátě  $[\text{Ag}(\text{IPr})]^+$  (Rov. 5.1.8),  $[\text{AuAg}(\text{IPr})(\text{H})]^+$  (Rov. 5.1.9),  $[\text{Au}(\text{IPr})]^+$  (Rov. 5.1.10) a  $[\text{Au}(\text{IPr})(\text{PhCCCH}_3)]^+$  (Rov. 5.1.11) (Obr. 5.1.7b). CID selektivně vybraného iontu **5-5**<sup>IPr</sup> vede ke ztrátě  $[\text{Au}(\text{IPr})(\text{PhCCCH}_3)]^+$  (Rov. 5.1.2),  $[\text{Au}(\text{IPr})]^+$  (Rov. 5.1.3) a  $[\text{Au}_2(\text{IPr})_2(\text{CH}_3\text{O})]^+$  (Rov. 5.1.4) (Obr. 5.1.7c).



Pomocí metody zpožděného značení reaktantu jsem podobně jako intermediát obsahující fosfinový ligand **5-5**<sup>PPh<sub>3</sub></sup>  $[\text{Au}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{PhCCCH}_3, \text{CH}_3\text{O})]^+$  studovala také kom-



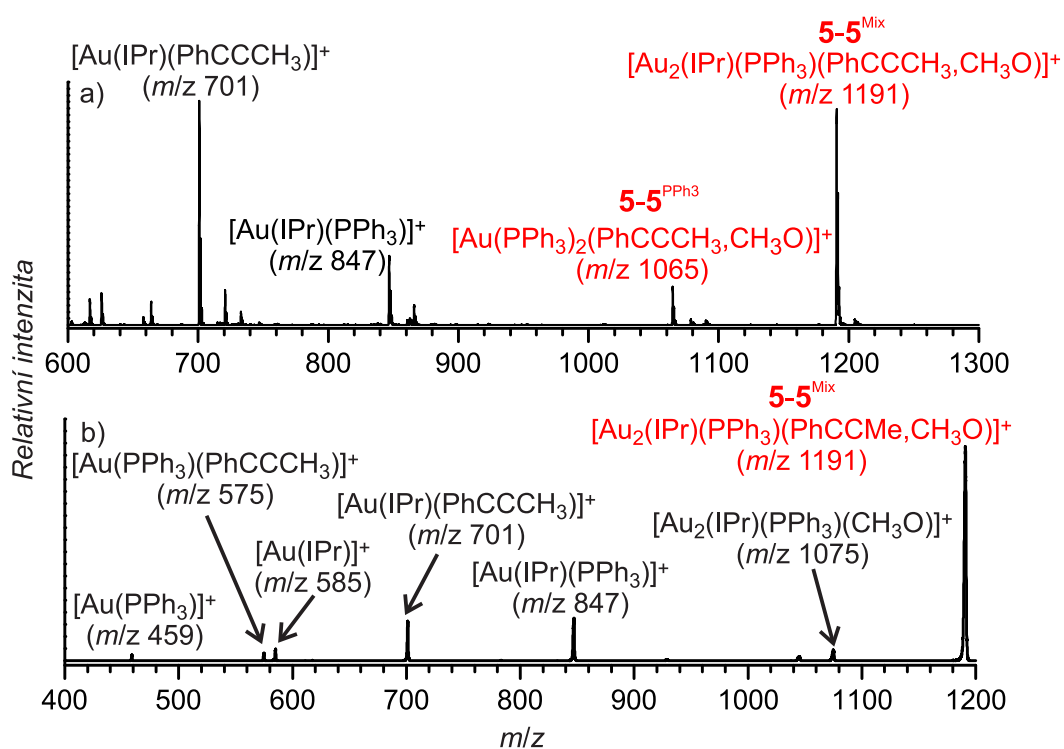
Obrázek 5.1.7: a) ESI-MS zdrojové spektrum methanolového roztoku 1-fenylpropynu s 2,5 mol% AuCl(IPr)/ 3 mol% AgSbF<sub>6</sub>. b) CID spektrum komplexu [AuAg(IPr)(PhCCCH<sub>3</sub>,CH<sub>3</sub>O)]<sup>+</sup> (m/z 839) ( $E_{\text{coll}} = 3,6$  eV,  $p_{\text{Xe}} = 0,2$  mTorr). c) CID spektrum komplexu [Au<sub>2</sub>(IPr)<sub>2</sub>(PhCCCH<sub>3</sub>,CH<sub>3</sub>O)]<sup>+</sup> (m/z 1317) ( $E_{\text{coll}} = 3,6$  eV,  $p_{\text{Xe}} = 0,2$  mTorr).



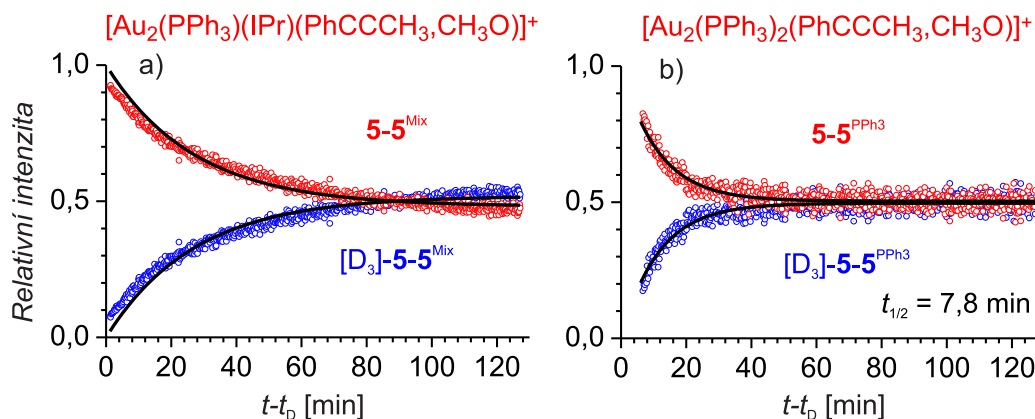
Obrázek 5.1.8: a) Část ESI-MS zdrojového spektra methanolového roztoku roztoku 1-fenylpropynu s 2,5 mol%  $\text{AuCl}(\text{IPr})$ / 3 mol%  $\text{AgSbF}_6$  zobrazující komplex  $5\text{-}8^{\text{IPr}}$   $[\text{AuAg}(\text{IPr})(\text{PhCCCH}_3, \text{CH}_3\text{O})]^+$  ( $m/z$  839) 5 minut po přidání  $\text{CD}_3\text{OH}$ . b) Závislost relativní intenzity  $5\text{-}5^{\text{IPr}}$  a  $[\text{D}_3]\text{-}5\text{-}5^{\text{IPr}}$  na čase po přidání  $\text{CD}_3\text{OH}$  k roztoku 1-fenylpropynu s 2,5 mol%  $\text{AuCl}(\text{IPr})$ / 3 mol%  $\text{AgSbF}_6$  v  $\text{CH}_3\text{OH}$ , který reagoval po dobu 2,5, 5, 7,5, 10 a 20 minut (červené, modré, zelené, černé a oranžové symboly).

plexy  $5\text{-}8^{\text{IPr}}$   $[\text{AuAg}(\text{IPr})(\text{PhCCCH}_3, \text{CH}_3\text{O})]^+$  a  $5\text{-}5^{\text{IPr}}$   $[\text{Au}_2(\text{IPr})_2(\text{PhCCCH}_3, \text{CH}_3\text{O})]^+$ . Roztok obsahující 1-fenylpropyn,  $\text{AuCl}(\text{IPr})$ ,  $\text{AgSbF}_6$  v  $\text{CH}_3\text{OH}$  jsem nechala míchat po dobu 2,5, 5, 7,5, 10 nebo 20 minut, tato doba představuje časové zpoždění  $t_D$ . Poté jsem k roztoku přidala značený reaktant  $\text{CD}_3\text{OH}$  a okamžitě jsem začala reakční směs sledovat pomocí ESI-MS. Ve spektru nahraném po 5 minutách po smíchání (čas potřebný na spuštění měření a stabilizování ionizačních podmínek) byl poměr intenzit  $5\text{-}8^{\text{IPr}}$  a  $[\text{D}_3]\text{-}5\text{-}8^{\text{IPr}}$  roven 1:1 a dále se v čase neměnil, přičemž nezáleželo na použitém časovém zpoždění  $t_D$  (Obr. 5.1.8a). To nejspíše znamená, že buď komplex  $5\text{-}8^{\text{IPr}}$  vzniká během elektrosprejové ionizace, anebo se jedná o intermediát s velmi krátkým poločasem života, který není možné určit s použitím současné techniky. Naopak u komplexu  $5\text{-}5^{\text{IPr}}$   $[\text{Au}_2(\text{IPr})_2(\text{PhCCCH}_3, \text{CH}_3\text{O})]^+$  záleží na časovém zpoždění  $t_D$  (Obr. 5.1.8b). S rostoucím časovým zpožděním  $t_D$  se poměr mezi intenzitou  $5\text{-}5^{\text{IPr}}$  a  $[\text{D}_3]\text{-}5\text{-}5^{\text{IPr}}$  stále více vzdaloval od 1:1. To lze vysvětlit tím, že se diaurovaný komplex  $[\text{Au}_2(\text{IPr})_2(\text{PhCCCH}_3, \text{CH}_3\text{O})]^+$  nerozkládá nebo se rozkládá jen velmi pomalu, jak bylo navrženo už dříve.<sup>186</sup>

Nakonec jsem pomocí hmotnostní spektrometrie studovala adici methanolu na alkyn katalyzovanou směsí katalyzátorů  $\text{AuCl}(\text{PPh}_3)$  a  $\text{AuCl}(\text{IPr})$ . Elektrosprejová ionizace methanolového roztoku 1-fenylpropynu,  $\text{AuCl}(\text{PPh}_3)$ ,  $\text{AuCl}(\text{IPr})$  a  $\text{AgSbF}_6$  vede ke třem komplexům obsahující 1-fenylpropyn ( $[\text{Au}(\text{IPr})(\text{PhCCCH}_3)]^+$  ( $m/z$  701),  $5\text{-}5^{\text{PPh}_3}$   $[\text{Au}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{PhCCCH}_3, \text{CH}_3\text{O})]^+$  ( $m/z$  1065) a  $5\text{-}5^{\text{Mix}}$   $[\text{Au}_2(\text{IPr})(\text{PPh}_3)(\text{PhCCCH}_3, \text{CH}_3\text{O})]^+$  ( $m/z$  1191)) (Obr. 5.1.9a). Intenzita komplexu



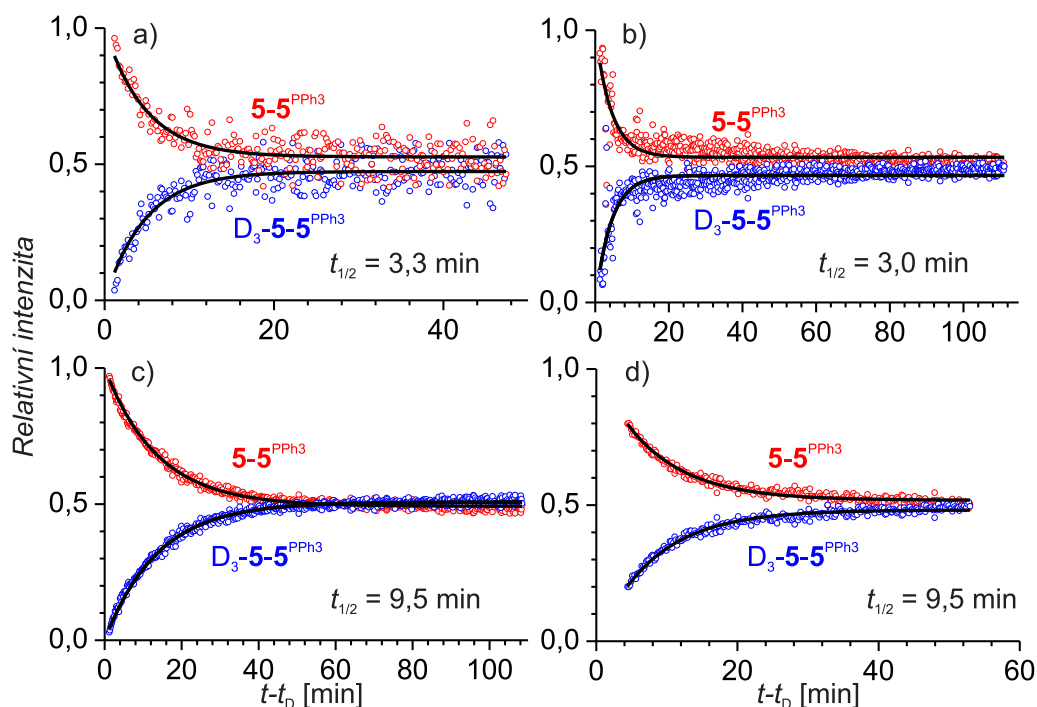
Obrázek 5.1.9: a) ESI-MS zdrojové spektrum methanolového roztoku 1-fenylpropynu s 1,25 mol%  $\text{AuCl(PPh}_3\text{)}$ / 1,25 mol%  $\text{AuCl(IPr)}$ / 3 mol%  $\text{AgSbF}_6$ . b) CID spektrum komplexu  $[\text{Au}_2(\text{PPh}_3)(\text{IPr)(PhCCCH}_3, \text{CH}_3\text{O})]^+$  ( $m/z$  1191) ( $E_{\text{coll}} = 4,0$  eV,  $p_{\text{Xe}} = 0,2$  mTorr).



Obrázek 5.1.10: Závislost relativní intenzity a)  $5\text{-}5^{\text{Mix}}$  a  $[\text{D}_3]\text{-}5\text{-}5^{\text{Mix}}$  a b)  $5\text{-}5^{\text{PPh}_3}$  a  $[\text{D}_3]\text{-}5\text{-}5^{\text{PPh}_3}$  na čase po přidání  $\text{CD}_3\text{OD}$  k roztoku 1-fenylpropynu s 1,25 mol%  $\text{AuCl}(\text{PPh}_3)$ / 1,25 mol%  $\text{AuCl}(\text{IPr})$ / 3 mol%  $\text{AgSbF}_6$  v  $\text{CH}_3\text{OH}$ , který reagoval po dobu 5 minut. Černé čáry znázorňují fity pomocí rovnic 5.1.6 a 5.1.7.

$5\text{-}5^{\text{IPr}}$   $[\text{Au}_2(\text{IPr})_2(\text{PhCCCH}_3, \text{CH}_3\text{O})]^+$  ( $m/z$  1317) byla velmi nízká a ve většině případů jsem tento komplex vůbec nedetekovala. CID komplexu  $5\text{-}5^{\text{Mix}}$  vede ke ztrátě  $[\text{Au}(\text{IPr})(\text{PPh}_3)]^+$  (Rov. 5.1.1),  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{PhCCCH}_3)]^+$  (Rov. 5.1.2),  $[\text{Au}(\text{IPr})(\text{PhCCCH}_3)]^+$  (Rov. 5.1.2),  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)]^+$  (Rov. 5.1.3),  $[\text{Au}(\text{IPr})]^+$  (Rov. 5.1.3),  $[\text{Au}_2(\text{IPr})(\text{PPh}_3)(\text{CH}_3\text{O})]^+$  (Rov. 5.1.4) a  $[\text{Au}_2(\text{IPr})(\text{PPh}_3)(\text{H})]^+$  (Rov. 5.1.5) (Obr. 5.1.9b).

Pomocí metody zpožděného značení reaktantu jsem studovala komplexy  $5\text{-}5^{\text{PPh}_3}$   $[\text{Au}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{PhCCCH}_3, \text{CH}_3\text{O})]^+$  a  $5\text{-}5^{\text{Mix}}$   $[\text{Au}_2(\text{IPr})(\text{PPh}_3)(\text{PhCCCH}_3, \text{CH}_3\text{O})]^+$ . Roztok obsahující 1-fenylpropyn,  $\text{AuCl}(\text{PPh}_3)$ ,  $\text{AuCl}(\text{IPr})$ ,  $\text{AgSbF}_6$  v  $\text{CH}_3\text{OH}$  jsem nechala míchat po dobu 5 minut, tato doba představuje časové zpoždění  $t_D$ . Poté jsem k roztoku přidala značený reaktant  $\text{CD}_3\text{OD}$  a okamžitě jsem začala reakční směs sledovat pomocí ESI-MS. Smíšený komplex  $5\text{-}5^{\text{Mix}}$   $[\text{Au}_2(\text{IPr})(\text{PPh}_3)(\text{PhCCCH}_3, \text{CH}_3\text{O})]^+$  se choval podobně jako diaurovaný komplex  $5\text{-}5^{\text{PPh}_3}$ . Nicméně pokud jsem aplikovala odvozený kinetický model pro komplex  $5\text{-}5^{\text{PPh}_3}$  na komplex  $5\text{-}5^{\text{Mix}}$ , výsledný fit nebyl v dobré shodě s experimentálními hodnotami (Obr. 5.1.10a). Což nejspíše znamená, že u smíšeného komplexu  $5\text{-}5^{\text{Mix}}$  nemůžeme použít odvození pomocí předpokladu stacionárního stavu. U homo-diaurovaného komplexu  $5\text{-}5^{\text{PPh}_3}$  se stejně jako v případě použití pouze katalyzátoru  $\text{AuCl}(\text{PPh}_3)$  po 50 minutách ustanovil poměr intenzit  $5\text{-}5^{\text{PPh}_3}$  a  $[\text{D}_3]\text{-}5\text{-}5^{\text{PPh}_3}$  1:1 (Obr. 5.1.10b). Pokud se ale použijí oba katalyzátory dohromady ( $\text{AuCl}(\text{PPh}_3)$  a  $\text{AuCl}(\text{IPr})$ ), rovnováha mezi  $5\text{-}5^{\text{PPh}_3}$  a  $[\text{D}_3]\text{-}5\text{-}5^{\text{PPh}_3}$  se ustanoví rychleji, což dokazuje i kratší poločas života komplexu  $5\text{-}5^{\text{PPh}_3}$   $7,0 \pm 1,0$  minut při použití obou katalyzátorů dohromady (Tab. 5.1.2). Pokud jsem do reakční směsi přidala kyselinu



Obrázek 5.1.11: a) Závislost času na relativní intenzitě  $5-5^{PPh_3}$  a  $[D_3]-5-5^{PPh_3}$  po přidání  $CD_3OD$  k roztoku 1-fenylpropynu s 1,25 mol%  $AuCl(PPh_3)$  / 1,25 mol%  $AuCl(IPr)$  / 3 mol%  $AgSbF_6$  / 4 mol%  $TsOH$  v  $CH_3OH$ , který reagoval po dobu 5 minut. b) Závislost času na relativní intenzitě  $5-5^{PPh_3}$  a  $[D_3]-5-5^{PPh_3}$  po přidání  $PhCCCD_3$  a  $CH_3OH$  k roztoku 1-fenylpropynu s 1,25 mol%  $AuCl(PPh_3)$  / 1,25 mol%  $AuCl(IPr)$  / 3 mol%  $AgSbF_6$  v  $CH_3OH$ , který reagoval po dobu 5 minut. c) Závislost času na relativní intenzitě  $5-5^{PPh_3}$  a  $[D_3]-5-5^{PPh_3}$  po přidání  $CD_3OD$  k roztoku 1-fenylpropynu s 2,5 mol%  $AuCl(PPh_3)$  / 1,25 mol%  $AuCl(IPr)$  / 4,5 mol%  $AgSbF_6$  v  $CH_3OH$ , který reagoval po dobu 5 minut. d) Závislost času na relativní intenzitě  $5-5^{PPh_3}$  a  $[D_3]-5-5^{PPh_3}$  po přidání  $CD_3OD$  k roztoku 1-fenylpropynu s 2,5 mol%  $AuCl(PPh_3)$  / 2,5 mol%  $AuCl(IPr)$  / 6 mol%  $AgSbF_6$  v  $CH_3OH$ , který reagoval po dobu 5 minut. Černé čáry znázorňují fity pomocí rovnic 5.1.6 a 5.1.7.

*p*-toluensulfonovou (TsOH), poločas života stejně jako v případě použití jen AuCl(PPh<sub>3</sub>) klesl na polovinu ( $3,5 \pm 0,3$  minut) (Tab. 5.1.2 a Obr. 5.1.11a).

Dále jsem studovala podobně jako při použití pouze AuCl(PPh<sub>3</sub>) vliv přidání značeného PhCCCD<sub>3</sub> a CH<sub>3</sub>OH do reakční směsi obsahující AuCl(PPh<sub>3</sub>), AuCl(IPr), PhCCCH<sub>3</sub> a CH<sub>3</sub>OH. Zjistila jsem, že poločas diaurovaného komplexu **5-5**<sup>PPh<sub>3</sub></sup> klesne oproti přidání pouze CD<sub>3</sub>OH na polovinu ( $3,2 \pm 0,3$  min) (Tab. 5.1.2 a Obr. 5.1.11b). Nakonec jsem zkoumala poločas života diaurovaného komplexu **5-5**<sup>PPh<sub>3</sub></sup> při použití různých poměrů AuCl(PPh<sub>3</sub>) a AuCl(IPr). Zjistila jsem, že pokud použiji dvojnásobné množství AuCl(IPr) oproti AuCl(PPh<sub>3</sub>), klesne intenzita komplexu **5-5**<sup>PPh<sub>3</sub></sup> na nedetekovanou mez. Pokud jsem použila dvojnásobné množství zlatného katalyzátoru s fosfinovým ligandem oproti katalyzátoru s karbenovým ligandem nebo dvojnásobné množství AuCl(IPr) i AuCl(PPh<sub>3</sub>), byl poločas života diaurovaného komplexu **5-5**<sup>PPh<sub>3</sub></sup> srovnatelný s použitím 1,25 mol% AuCl(PPh<sub>3</sub>) a 1,25 mol% AuCl(IPr) (Tab. 5.1.2 a Obr. 5.1.11c a d).

## 5.1.2 Nukleární magnetická rezonanční spektroskopie

### Příprava reakčních směsí

#### 1) Pro katalyzátor AuCl(PPh<sub>3</sub>)

Roztok katalyzátoru jsem připravila smícháním 4,92 mg AgSbF<sub>6</sub> (0,014 mmol) rozpuštěných v 1,8 ml CD<sub>3</sub>OD a 5,93 mg AuCl(PPh<sub>3</sub>) (0,012 mmol) rozpuštěných v 0,2 ml CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Poté jsem roztok katalyzátoru přefiltrovala. 0,5 ml přefiltrovaného roztoku katalyzátoru jsem smíchala s 15  $\mu$ l PhCCCH<sub>3</sub> přímo v NMR kyvetě. Výsledný 0,24 M roztok 1-fenylpropynu s 2,5 mol% AuCl(PPh<sub>3</sub>) jsem okamžitě studovala pomocí <sup>1</sup>H NMR spektroskopie.

#### 2) Pro katalyzátor AuCl(IPr)

Roztok katalyzátoru jsem připravila smícháním 4,92 mg AgSbF<sub>6</sub> (0,014 mmol) rozpuštěných v 1,8 ml CD<sub>3</sub>OD a 7,44 mg AuCl(IPr) (0,012 mmol) rozpuštěných v 0,2 ml CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Poté jsem roztok katalyzátoru přefiltrovala. 0,5 ml přefiltrovaného roztoku katalyzátoru jsem smíchala s 15  $\mu$ l PhCCCH<sub>3</sub> přímo v NMR kyvetě. Výsledný 0,24 M roztok 1-fenylpropynu s 2,5 mol% AuCl(IPr) jsem okamžitě studovala pomocí <sup>1</sup>H NMR spektroskopie.

### 3) Pro směs katalyzátorů AuCl(PPh<sub>3</sub>) a AuCl(IPr)

Roztok katalyzátoru jsem připravila smícháním 4,92 mg AgSbF<sub>6</sub> (0,014 mmol) rozpuštěných v 1,8 ml CD<sub>3</sub>OD a 3,72 mg AuCl(IPr) (0,006 mmol) a 2,97 mg AuCl(PPh<sub>3</sub>) (0,006 mmol) rozpuštěných v 0,2 ml CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Poté jsem roztok katalyzátoru přefiltrovala. 0,5 ml přefiltrovaného roztoku katalyzátoru jsem smíchala s 15 µl PhCCCH<sub>3</sub> přímo v NMR kyvetě. Výsledný 0,24 M roztok 1-fenylpropynu s 1,25 mol% AuCl(IPr) a 1,25 mol% AuCl(PPh<sub>3</sub>) jsem okamžitě studovala pomocí <sup>1</sup>H NMR spektroskopie.

### Výsledky

Pomocí NMR spektroskopie jsem studovala kinetiku adice methanolu na 1-fenylpropyn katalyzované zlatnými katalyzátory (AuCl(PPh<sub>3</sub>) a/nebo AuCl(IPr)) (Obr. 5.1.12). Poté jsem navrhla schéma adice methanolu na alkyne (Obr. 5.1.13), kde jsem předpokládala, že zpětné reakce probíhají velmi pomalu a že je tudíž mohu zanedbat. Na základě navrženého schématu jsem sestavila diferenciální rovnice:

$$\frac{d[\mathbf{5-1}]}{dt} = -k_1[\mathbf{5-1}] - k_2[\mathbf{5-1}] \quad (5.1.12)$$

$$\frac{d[\mathbf{5-7a}]}{dt} = k_1[\mathbf{5-1}] - k_{11}[\mathbf{5-7a}] \quad (5.1.13)$$

$$\frac{d[\mathbf{5-7b}]}{dt} = k_2[\mathbf{5-1}] - k_{22}[\mathbf{5-7b}] \quad (5.1.14)$$

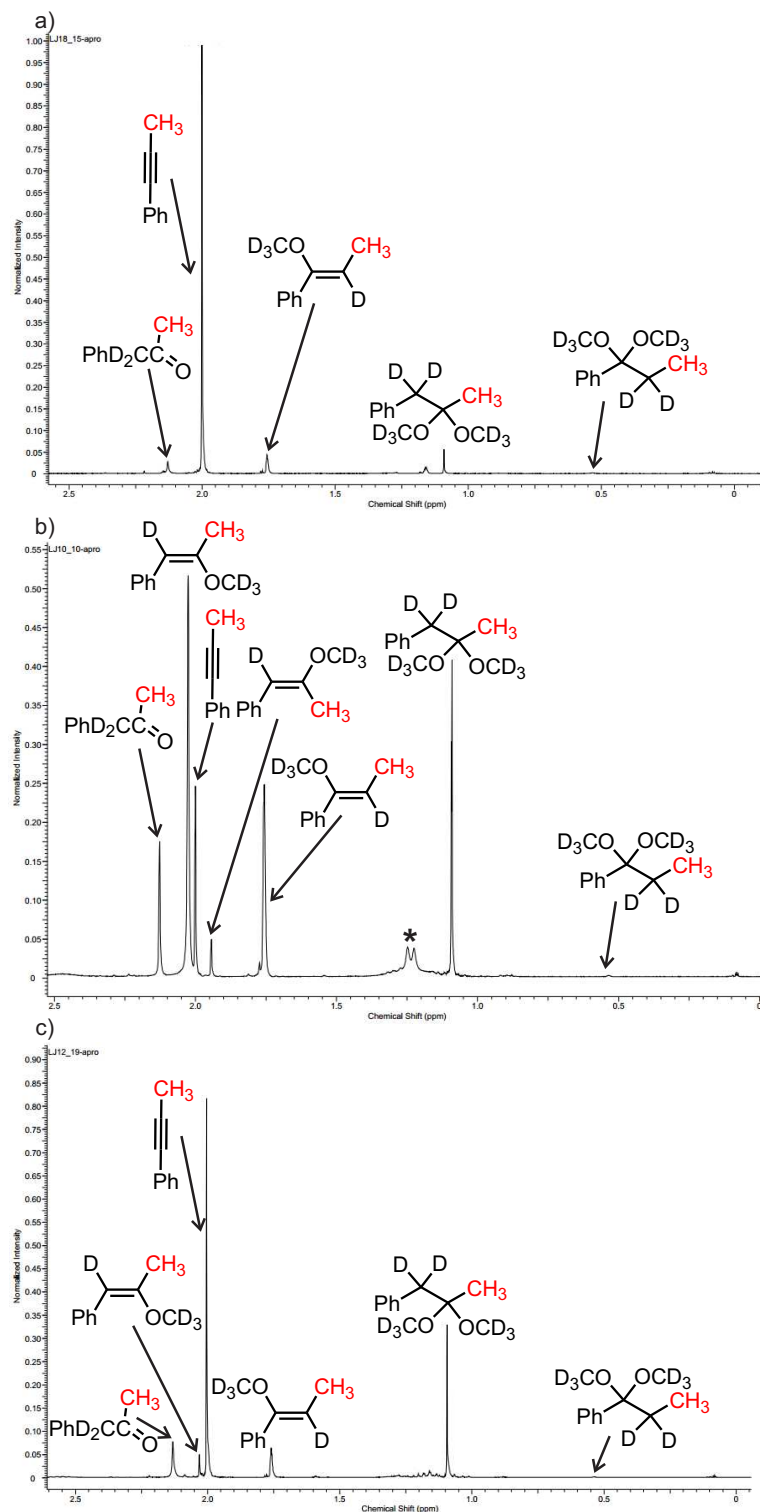
$$\frac{d[\mathbf{5-9a}]}{dt} = k_{11}[\mathbf{5-7a}] \quad (5.1.15)$$

$$\frac{d[\mathbf{5-9b}]}{dt} = k_{22}[\mathbf{5-7b}], \quad (5.1.16)$$

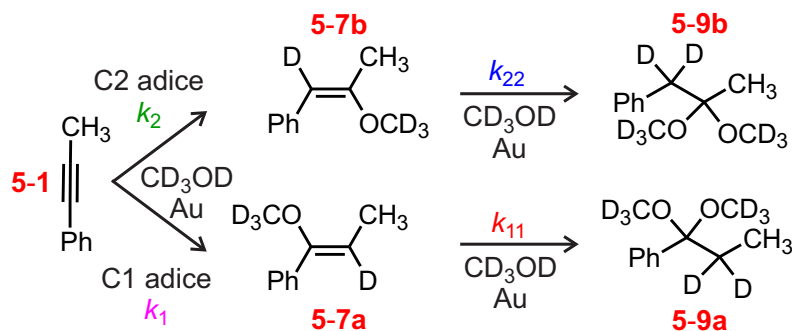
kde **5-1** = 1-fenylpropyn, **5-7a** = 1-fenyl-1-methoxypropen, **5-7b** = 1-fenyl-2-methoxypropen, **5-9a** = 1-fenyl-1,1-dimethoxypropan a **5-9b** = 1-fenyl-2,2-dimethoxypropan. Kinetický model reprezentovaný Rov. 5.1.12 až 5.1.16 jsem použila na fitování experimentálních dat, přičemž rychlostní konstanty  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_{11}$  a  $k_{22}$  byly volnými parametry fitu. Diferenciální rovnice jsem řešila numericky a fitování jsem dělala pomocí metody nejmenších čtverců. Použila jsem při tom matematický software GNU Octave.<sup>231</sup> Získané rychlostní konstanty jsou shrnuty v Tab. 5.1.4 a fity pro experimentální data na Obr. 5.1.14.

Zjistila jsem, že rychlostní konstanty jednotlivých kroků reakce jsou silně závislé





Obrázek 5.1.12:  $^1\text{H}$  NMR spektrum 0,24 M roztoku 1-fenylpropynu s a) 2,5 mol%  $\text{AuCl}(\text{PPh}_3)/3$  mol%  $\text{AgSbF}_6$  po 3 hodinách po smíchání, b) 2,5 mol%  $\text{AuCl}(\text{IPr})/3$  mol%  $\text{AgSbF}_6$  po 15 minutách po smíchání a c) 1,25 mol%  $\text{AuCl}(\text{PPh}_3)/1,25$  mol%  $\text{AuCl}(\text{IPr})/3$  mol%  $\text{AgSbF}_6$  po 27 minutách po smíchání. Všechny signály odpovídají červeně označené methylové skupině. Signály označené hvězdičkou představují signály katalyzátoru a v průběhu reakce se jejich intenzita neměnila.



Obrázek 5.1.13: Schéma adice methanolu na 1-fenylpropyn.

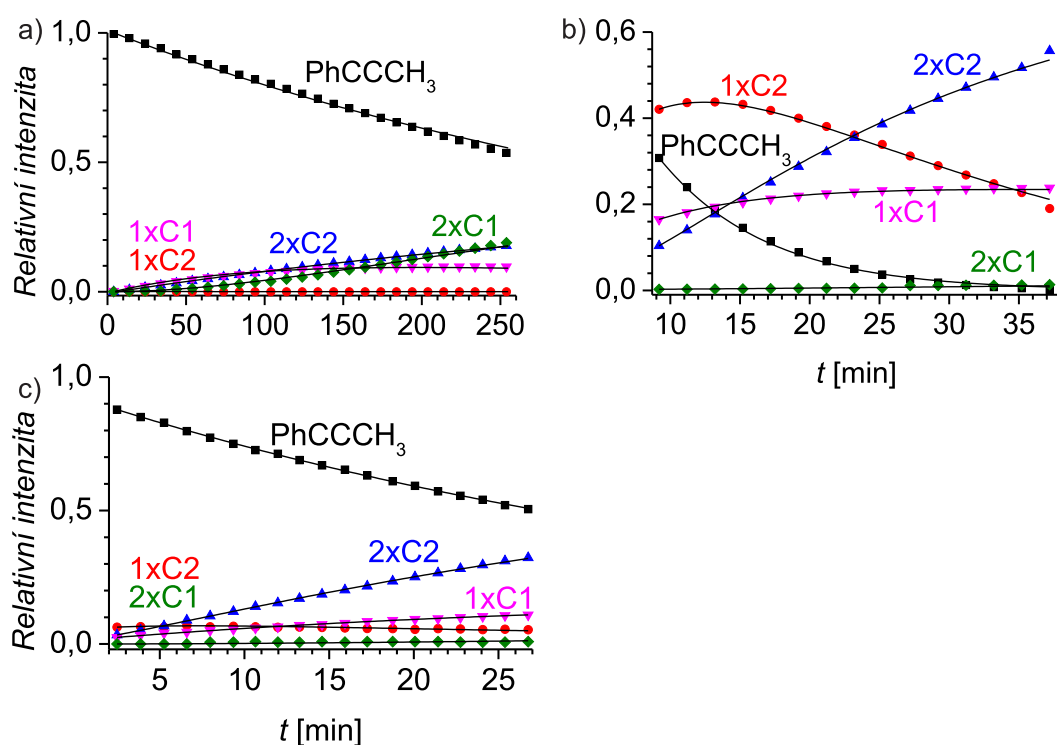
 Tabulka 5.1.4: Rychlostní konstanty v  $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$  získané pomocí NMR spektroskopie.

katalyzátor	$k_1$	$k_2$	$k_{11}$	$k_{22}$
Au(PPh <sub>3</sub> )	$0,19 \pm 0,03$	$0,12 \pm 0,02$	$1,3 \pm 0,3$	$51 \pm 14$
	$0,28^a$	$0,18^a$	$1,61^a$	$100^{a,b}$
Au(PPh <sub>3</sub> )/TsOH	$0,26 \pm 0,01$	$0,18 \pm 0,01$	$3,4 \pm 0,8$	$56 \pm 40$
Au(IPr)	$5,6 \pm 0,3$	$16,9 \pm 0,9$	$0,3 \pm 0,1$	$7,2 \pm 0,7$
Au(IPr)/TsOH	$7,2 \pm 0,9$	$30 \pm 6$	$1,4 \pm 0,3$	$120 \pm 4$
Au(PPh <sub>3</sub> )/Au(IPr)	$1,0 \pm 0,1$	$2,5 \pm 0,3$	$3 \pm 2$	$27 \pm 5$
Au(PPh <sub>3</sub> )/Au(IPr)/TsOH	$1,1 \pm 0,2$	$3,8 \pm 0,2$	$2 \pm 1$	$81 \pm 15$

<sup>a</sup>Experiment jsem prováděla s jinou šarží AuCl(PPh<sub>3</sub>).

<sup>b</sup>Velká experimentální chyba je způsobená malou intenzitou produktu jednonásobné adice na C2 uhlík.

na použitém katalyzátoru. Při porovnání použití AuCl(PPh<sub>3</sub>) a AuCl(IPr) je na první pohled jasné, že reakce katalyzovaná zlatným katalyzátorem obsahující *N*-heterocyklický karben je mnohem rychlejší než reakce katalyzovaná zlatným katalyzátorem obsahující fosfinový ligand. S použitím katalyzátoru AuCl(IPr) činila konverze 1-fenylpropynu po 35 minutách reakce více než 99%, kdežto s použitím AuCl(PPh<sub>3</sub>) činila pouze 10%. Další podstatným rozdílem mezi oběma katalyzátory je rychlost jakým katalyzují první a druhou adici methanolu na 1-fenylpropyn. U reakce katalyzované AuCl(PPh<sub>3</sub>) je adice druhého methanolu rychlejší než první adice. Přičemž u reakce katalyzované AuCl(IPr) je to právě naopak, první adice methanolu je rychlejší než druhá. Předpokládám, že tvorba diaurovaných intermediátů u katalýzy AuCl(PPh<sub>3</sub>) je důvodem, proč je adice prvního methanolu pomalejší než adice druhého methanolu. Při adici druhého methanolu, kde nedochází ke vzniku diaurovaných komplexů, je reakce katalyzovaná AuCl(PPh<sub>3</sub>) dokonce rychlejší než pro AuCl(IPr), což je nejspíše způsobeno větším sterickým bráněním IPr ligandu při finálním protodeauračním kroku a lepší aktivací produktu první adice methanolu pomocí  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)]^+$ .<sup>150</sup>

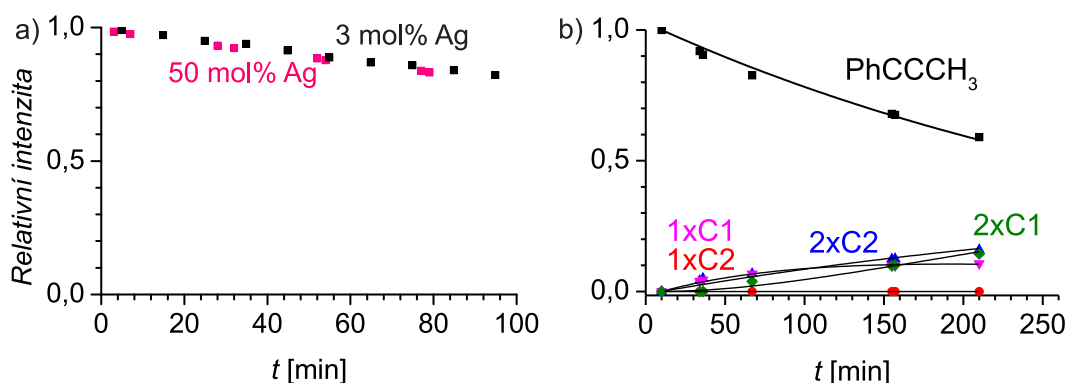


Obrázek 5.1.14: Relativní poměr 1-fenylpropynu (černé symboly), produktů C1 a C2 adice jako funkce času měření pomocí NMR spektroskopie při použití a) 2,5 mol% AuCl(PPh<sub>3</sub>)/ 3 mol% AgSbF<sub>6</sub>, b) 2,5 mol% AuCl(IPr)/ 3 mol% AgSbF<sub>6</sub> a c) 1,25 mol% AuCl(PPh<sub>3</sub>)/ 1,25 mol% AuCl(IPr)/ 3 mol% AgSbF<sub>6</sub> v methanolu. Produkty jednonásobné C1 adice jsou znázorněny jako růžové symboly, produkt jednonásobné C2 adice jako červené symboly, produkt dvojnásobné C1 adice jako zelené symboly a produkt dvojnásobné C2 adice jako modré symboly. Plné čáry představují fity získané pomocí kinetického modelování programem GNU Octave.

Studovala jsem také vliv přídavku 4 mol% kyseliny *p*-toluensulfonové (TsOH) na rychlost adice methanolu na 1-fenylpropyn při použití různých zlatných katalyzátorů (Tab. 5.1.4). Zjistila jsem, že přídavek TsOH vede ve všech případech k urychlení reakce. První krok reakce je 1,3 - 1,8 krát urychlen. Urychlení je větší pro C2 adici a přibližně stejné pro oba katalyzátory.

Dále jsem prováděla experiment, při kterém jsem v reakci použila stejné množství zlatného katalyzátoru jako dříve, ale jednu polovinu tvořil katalyzátor AuCl(PPh<sub>3</sub>) a druhou AuCl(IPr). Zjistila jsem, že při použití této kombinace katalyzátorů klesla rychlost první adice methanolu oproti použití pouze AuCl(IPr) a rychlost druhé adice methanolu také klesla vůči použití pouze AuCl(PPh<sub>3</sub>).

Studovala jsem také vliv většího množství pomocného katalyzátoru na rychlost reakce. Tradičně se poměr zlatného katalyzátoru a stříbrné soli pohybuje 1:1,2. Studovala



Obrázek 5.1.15: a) Relativní poměr 1-fenylpropynu jako funkce času měřený pomocí NMR spektroskopie při použití 2,5 mol%  $\text{AuCl(PPh}_3\text{)}/$  3 mol%  $\text{AgSbF}_6$  (černé symboly) a 2,5 mol%  $\text{AuCl(PPh}_3\text{)}/$  50 mol%  $\text{AgSbF}_6$  (růžové symboly) v methanolu. b) Relativní poměr 1-fenylpropynu (černé symboly), produktů C1 a C2 adice jako funkce času měřený pomocí NMR spektroskopie při použití 2,5 mol%  $\text{AuCl(PPh}_3\text{)}/$  3 mol%  $\text{AgSbF}_6$  v methanolu. Produkty jednonásobné C1 adice jsou znázorněny jako růžové symboly, produkt jednonásobné C2 adice jako červené symboly, produkt dvojnásobné C1 adice jako zelené symboly a produkt dvojnásobné C2 adice jako modré symboly. Plné čáry představují fity získané pomocí kinetického modelování programem GNU Octave.

jsem adici methanolu na 1-fenylpropyn katalyzovanou  $\text{AuCl(PPh}_3\text{)}/\text{AgSbF}_6$  v poměru 1:20 (Obr. 5.1.15a). Zjistila jsem, že větší množství stříbrné soli nemá vliv na rychlost reakce.

V předchozí sekci 5.1.1, kde jsem studovala kinetiku reakce pomocí metody zpožděného značení reaktantu, jsem zjistila, že při použití jiné šarže katalyzátoru  $\text{AuCl(PPh}_3\text{)}$  se poločas života intermediátu  $5\text{-}5^{\text{PPh}_3}$  shodně pro všechny experimenty snížil o 35 % (Tab. 5.1.3). Protože jsem chtěla ověřit, jestli se i celková rychlost reakce s použitím jiné šarže katalyzátoru  $\text{AuCl(PPh}_3\text{)}$  změní, použila jsem NMR spektroskopii. Zjistila jsem, že v souladu s výsledky získanými pomocí hmotnostní spektrometrie se celková rychlost reakce zvýšila o 37 % (Tab. 5.1.4).

## 5.2 Teoretické výpočty

Mechanismus adice methanolu na 1-fenylpropyn katalyzované buď  $\text{AuCl(PPh}_3\text{)}$  nebo  $\text{AuCl(IPr)}$  jsem studovala také pomocí teoretických výpočtů s využitím DFT metody. Optimalizované struktury a jejich energie jsem získala s použitím hybridního funkcionálu B3LYP,<sup>235,236</sup> který byl doplněn o D3<sup>237</sup> empirickou korekci pro disperzní interakce, s bází cc-pVTZ pro atomy C, H, O, N a P a pro atom Au jsem použila pseudopotenciál

LanL2DZ (cc-pVTZ:LanL2DZ) (Tab. 5.2.1). Všechny uvedené výpočty jsem provedla s použitím programu Gaussian 09.<sup>232</sup> Všechny struktury reprezentují minimum na ploše potenciální energie, což jsem kontrolovala pomocí výpočtu Hessiánu za použití identické teoretické metody. Solvatační efekt methanolu jsem studovala pomocí tzv. single-point výpočtů s využitím PCM (polarized continuum model) metody.<sup>262</sup> Energie v Tab. 5.2.1 jsou počítány na jedné hyperploše potenciální energie, kde molekuly/ionty pro každé minimum jsou zobrazeny v prvním a druhém sloupci. Dále jsem předpokládala, že při deprotonačním kroku vzniká dimer methanolu vázaný přes proton. Pokud jsem použila publikovanou hodnotu entalpie protonu v methanolu,<sup>263</sup> všechny kroky, ve kterých se vyskytoval proton, byly o  $50 \text{ kJ.mol}^{-1}$  výše v energii než při použití dimeru methanolu vázaného přes proton (Tab. 5.2.1).

Vznik komplexu **5-2** (Obr. 5.0.1) mezi katalyzátorem a 1-fenylpropynem je pro oba katalyzátory exotermní o  $14 \text{ kJ.mol}^{-1}$  pro  $L = \text{PPh}_3$  a  $32 \text{ kJ.mol}^{-1}$  pro  $L = \text{IPr}$  (Tab. 5.2.1). Následná adice methanolu na komplex **5-2**, která vede ke komplexu **5-3**, je pro oba katalyzátory endotermní o  $32 \text{ kJ.mol}^{-1}$  pro  $L = \text{PPh}_3$  a  $43 \text{ kJ.mol}^{-1}$  pro  $L = \text{IPr}$ . Lokalizovala jsem komplexy **5-3** pouze pro adici methanolu na C2 uhlík 1-fenylpropynu. Všechny pokusy o lokalizaci komplexu **5-3** pro C1 adici skončily disociací komplexu zpět na reaktanty. Další krok reakce musí být spojen s deprotonací. Zde už existuje několik variant. První z nich je jednoduchá deprotonace, která vede k mono-aurovanému intermediátu **5-4** a je exotermní pro oba katalyzátory zhruba o  $50 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Vznik mono-aurovaného intermediátu **5-4** pro C2 adici je výhodnější než pro C1 adici, nicméně rozdíly jsou velmi malé v řádu jednotek  $\text{kJ.mol}^{-1}$ . Výměna protonu za kation  $[(L)\text{Au}]^+$ , který se váže na atom kyslíku, je exotermní o skoro  $100 \text{ kJ.mol}^{-1}$  a i v tomto případě je preferován vznik diaurovaného intermediátu **5-5a** pro C2 adici. Alternativní deprotonací výměnou za kation  $[(L)\text{Au}]^+$  vzniká geminálně diaurovaný komplex **5-5b**. Vznik tohoto komplexu **5-5b** představuje nejexotermičtější krok, kde získáme více než  $150 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Regioselektivita je znovu mírně na straně C2 adice. Mono-aurovaný intermediát **5-4** může být přímo protonován pomocí  $\text{H}^+$ , což vede ke vzniku komplexu **5-6** mezi produktem a zlatným katalyzátorem. Tento proces je exotermní o více než  $100 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Alternativně může být protonace spojena s deaurací a vznikl by produkt **5-7**. Nicméně tento krok je o  $40 \text{ kJ.mol}^{-1}$  pro  $L = \text{PPh}_3$  a  $50 \text{ kJ.mol}^{-1}$  pro  $L = \text{IPr}$  méně energeticky výhodný než vznik komplexu **5-6**. Stablnější geminálně diaurovaný komplex **5-5b** může zanikat pomocí protodeaurace, která vede ke komplexu produktu se zlatným kationtem **5-6**. Nicméně tento krok je endotermní o  $10 - 15 \text{ kJ.mol}^{-1}$  pro  $L = \text{PPh}_3$  a skoro termoneutrální pro  $L = \text{IPr}$ . Pokud ale předpokládám, že je protodeaurace spojená s přesunem zlatného kationtu na 1-fenylpropyn, stává se tento krok termoneutrální pro

Tabulka 5.2.1: Relativní energie ( $\Delta\Delta H_{\text{MeOH}}^{298\text{K}}$  [kJ.mol<sup>-1</sup>] a  $\Delta\Delta H_{\text{GP}}^{298\text{K}}$  [kJ.mol<sup>-1</sup>]<sup>a</sup> v kJ.mol<sup>-1</sup> intermediátů na povrchu hyperplochy potenciální energie pro zlatem katalyzovanou adici methanolu na 1-fenylpropyn spočítané pomocí metody B3LYP-D3/cc-pVTZ:LanL2DZ.

komplexy	reaktanty/ katalyzátory/ produkty	C1 adice L = PPh <sub>3</sub>	C2 adice L = PPh <sub>3</sub>	C1 adice L = IPr	C2 adice L = IPr
		$\Delta\Delta H_{\text{MeOH}}^{298\text{K}}$ [kJ.mol <sup>-1</sup> ] ( $\Delta\Delta H_{\text{GP}}^{298\text{K}}$ [kJ.mol <sup>-1</sup> ])			
	3x 1-fenylpropyn 2x [(L)Au(CH <sub>3</sub> OH)] <sup>+</sup> 2x CH <sub>3</sub> OH	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)
<b>5-2</b>	2x 1-fenylpropyn [(L)Au(CH <sub>3</sub> OH)] <sup>+</sup> 3x CH <sub>3</sub> OH	-14 (-31)	-14 (-31)	-32 (-48)	-32 (-48)
<b>5-3</b>	2x 1-fenylpropyn [(L)Au(CH <sub>3</sub> OH)] <sup>+</sup> 2x CH <sub>3</sub> OH	nenalezen	18 (-8)	nenalezen	11 (-13)
<b>5-4</b>	2x 1-fenylpropyn [(L)Au(CH <sub>3</sub> OH)] <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> OH) <sub>2</sub> H <sup>+</sup>	-31 <sup>b</sup> (24) <sup>b</sup> -23 <sup>c</sup> (38) <sup>c</sup> 22 <sup>b,d</sup> , 31 <sup>c,d</sup>	-31 (33) 22 <sup>d</sup>	-30 (40) 23 <sup>d</sup>	-34 (38) 19 <sup>d</sup>
<b>5-5a</b>	2x 1-fenylpropyn (CH <sub>3</sub> OH) (CH <sub>3</sub> OH) <sub>2</sub> H <sup>+</sup>	-68 (-56) -14 <sup>d</sup>	-82 (-70) -29 <sup>d</sup>	-83 (-64) -29 <sup>d</sup>	-88 (-64) -35 <sup>d</sup>
<b>5-5b</b>	2x 1-fenylpropyn (CH <sub>3</sub> OH) (CH <sub>3</sub> OH) <sub>2</sub> H <sup>+</sup>	-149 (-141) -96 <sup>d</sup>	-153 (-140) -100 <sup>d</sup>	-137 (-124) -84 <sup>d</sup>	-155 (-135) -102 <sup>d</sup>
<b>5-6</b>	2x 1-fenylpropyn [(L)Au(CH <sub>3</sub> OH)] <sup>+</sup> 2x CH <sub>3</sub> OH	-126 (-157)	-141 (-165)	-141 (-172)	-157 (-181)
<b>5-6 + 5-2</b>	1-fenylpropyn 3x CH <sub>3</sub> OH	-140 (-188)	-155 (-197)	-173 (-220)	-189 (-229)
	produkt 2x 1-fenylpropyn 2x [(L)Au(CH <sub>3</sub> OH)] <sup>+</sup> CH <sub>3</sub> OH	-97 (110)	-106 (-114)	-97 (110)	-106 (-114)
<b>5-2</b>	produkt 1-fenylpropyn [(L)Au(CH <sub>3</sub> OH)] <sup>+</sup> 2x CH <sub>3</sub> OH	-111 (-141)	-121 (-145)	-129 (-158)	-138 (-162)
<b>2x 5-2</b>	produkt 3x CH <sub>3</sub> OH	-126 (-172)	-135 (-177)	-161 (-206)	-170 (-210)

<sup>a</sup> Struktury intermediátů jsem optimalizovala v plynné fázi. Solvatační energie v methanolu jsem počítala pomocí PCM metody.

<sup>b</sup> Tento konformer jsem našla vždy pouze s malou imaginární frekvencí. Použila jsem termální korekci pro entalpii od jiného konformeru toho izomeru.

<sup>c</sup> U druhého možného konformeru, který je výše v energii, byly všechny frekvence pozitivní.

<sup>d</sup> Použila jsem publikovanou hodnotu pro entalpii protonu v methanolu.<sup>263</sup>

$L = PPh_3$  a exotermní pro  $L = IPr$ .

Výsledky teoretických výpočtů nenaznačují, proč je regiosektivita první adice methanolu na 1-fenylpropyn mírně posunuta k C1 adici pro katalyzátor obsahující fosfinový ligand, kdežto pro katalyzátor obsahující karbenový ligand je posunuta k C2 adici. Dále také nevysvětlují, proč reakce s  $AuCl(PPh_3)$  vede ke vzniku diaurovaného intermediátu oproti reakci katalyzované pomocí  $AuCl(IPr)$ , protože energetický profil je velmi podobný pro oba katalyzátory.

Studovala jsem také efekt větší báze na zlatě, kdy jsem použila tzv. single-point výpočet s využitím pseudopotenciálu LanL2TZ pro atom Au a cc-pVTZ pro zbývající atomy (B3LYP/cc-pVTZ:SP:LanL2TZ). Výsledkem byl zanedbatelný rozdíl oproti použití pseudopotenciálu LanL2DZ pro atom Au (Tab. 5.2.2). Dále jsem zkoumala efekt disperzních interakcí na výsledné energie jednotlivých intermediátů pomocí tzv. single-point výpočtu B3LYP/cc-pVTZ:SP:LanL2TZ bez použití D3 empirické korekce (Tab. 5.2.3). Bez empirické korekce se krok vedoucí přes monoaurovaný intermediát stává endotermním, což naznačuje, že disperzní interakce v tomto případě hrají zásadní roli.

## 5.3 Diskuze

Výsledky získané pomocí NMR spektroskopie ukazují, že první adice methanolu na 1-fenylpropyn katalyzovaná pomocí  $AuCl(IPr)$  je mnohokrát rychlejší než adice druhého methanolu. Pro obě reakce platí, že přednostně vzniká produkt C2 adice. Pokud jsem k reakční směsi přidala kyselinu, probíhaly obě reakce rychleji. Pomocí hmotnostní spektrometrie a nově vyvinuté metody zpožděného značení reaktantu jsem zjistila, že diaurovaný komplex  $[Au_2(IPr)_2(PhCCCH_3, CH_3O)]^+ \mathbf{5-5}^{IPr}$  není v rovnováze ani s reaktanty nebo produkty, ale tvoří stabilní komplex, který se rozpadá jen velmi pomalu. To je důvod, proč reakce neprobíhá přes tvorbu diaurovaných intermediátů, které v tomto případě tvoří vedlejší produkt reakce.

Adice methanolu na 1-fenylpropyn katalyzovaná pomocí  $AuCl(PPh_3)$  je pomalejší než reakce katalyzovaná zlatným katalyzátorem obsahující karbenový ligand. Hlavním důvodem je velmi pomalá první adice methanolu. Nicméně druhá adice methanolu je rychlejší než první adice, a dokonce je rychlejší než analogická reakce katalyzovaná pomocí  $AuCl(IPr)$ . Regiosektivita je u první adice methanolu opačná než pro reakci katalyzovanou  $AuCl(IPr)$  a přednostně vzniká produkt C1 adice. Nicméně u druhé adice methanolu vzniká rychleji stejně jako pro  $AuCl(IPr)$  produkt C2 adice. Obě reakce jsou v případě katalýzy  $AuCl(PPh_3)$  urychleny přidáním kyseliny. Pomocí

Tabulka 5.2.2: Relativní energie ( $\Delta\Delta H_{\text{MeOH}}^{298\text{K}}$  [kJ.mol<sup>-1</sup>] a  $\Delta\Delta H_{\text{GP}}^{298\text{K}}$  [kJ.mol<sup>-1</sup>])<sup>a</sup> v kJ.mol<sup>-1</sup> intermediátů na povrchu hyperplochy potenciální energie pro zlatem katalyzovanou adici methanolu na 1-fenylpropyn spočítané pomocí metody B3LYP-D3/cc-pVTZ:SP:LanL2TZ.

komplexy	reaktanty/ katalyzátory/ produkty	C1 adice L = PPh <sub>3</sub>	C2 adice L = PPh <sub>3</sub>	C1 adice L = IPr	C2 adice L = IPr
		$\Delta\Delta H_{\text{MeOH}}^{298\text{K}}$ [kJ.mol <sup>-1</sup> ] ( $\Delta\Delta H_{\text{GP}}^{298\text{K}}$ [kJ.mol <sup>-1</sup> ])			
	3x 1-fenylpropyn 2x [(L)Au(CH <sub>3</sub> OH)] <sup>+</sup> 2x CH <sub>3</sub> OH	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)
<b>5-2</b>	2x 1-fenylpropyn [(L)Au(CH <sub>3</sub> OH)] <sup>+</sup> 3x CH <sub>3</sub> OH	-17 (-34)	-17 (-34)	-44 (-61)	-44 (-61)
<b>5-3</b>	2x 1-fenylpropyn [(L)Au(CH <sub>3</sub> OH)] <sup>+</sup> 2x CH <sub>3</sub> OH	nenalezen	16 (-9)	nenalezen	-2 (-26)
<b>5-4</b>	2x 1-fenylpropyn [(L)Au(CH <sub>3</sub> OH)] <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> OH) <sub>2</sub> H <sup>+</sup>	-34 <sup>b</sup> (24) <sup>b</sup> -23 <sup>c</sup> (38) <sup>c</sup>	-33 (27)	10 (26)	6 (24)
<b>5-5a</b>	2x 1-fenylpropyn (CH <sub>3</sub> OH) (CH <sub>3</sub> OH) <sub>2</sub> H <sup>+</sup>	-68 (-57)	-83 (-71)	-52 (-87)	-58 (-88)
<b>5-5b</b>	2x 1-fenylpropyn (CH <sub>3</sub> OH) (CH <sub>3</sub> OH) <sub>2</sub> H <sup>+</sup>	-152 (-145)	-156 (-143)	-108 (-148)	-125 (-158)
<b>5-6</b>	2x 1-fenylpropyn [(L)Au(CH <sub>3</sub> OH)] <sup>+</sup> 2x CH <sub>3</sub> OH	-127 (-157)	-141 (-166)	-152 (-183)	-168 (-192)
<b>5-6 + 5-2</b>	1-fenylpropyn 3x CH <sub>3</sub> OH	-144 (-192)	-158 (-201)	-196 (-244)	-213 (-253)
	produkt 2x 1-fenylpropyn 2x [(L)Au(CH <sub>3</sub> OH)] <sup>+</sup> CH <sub>3</sub> OH	-97 (110)	-106 (-114)	-97 (110)	-106 (-114)
<b>5-2</b>	produkt 1-fenylpropyn [(L)Au(CH <sub>3</sub> OH)] <sup>+</sup> 2x CH <sub>3</sub> OH	-114 (-144)	-124 (-148)	-142 (-171)	-151 (-175)
<b>2x 5-2</b>	produkt 3x CH <sub>3</sub> OH	-132 (-178)	-141 (-183)	-186 (-232)	-195 (-236)

<sup>a</sup> Struktury intermediátů jsem optimalizovala v plynné fázi. Solvatační energie v methanolu jsem počítala pomocí PCM metody.

<sup>b</sup> Tento konformer jsem našla vždy pouze s malou imaginární frekvencí. Použila jsem termální korekci pro entalpii od jiného konformeru toho izomeru.

<sup>c</sup> U druhého možného konformeru, který je výše v energii, byly všechny frekvence pozitivní.



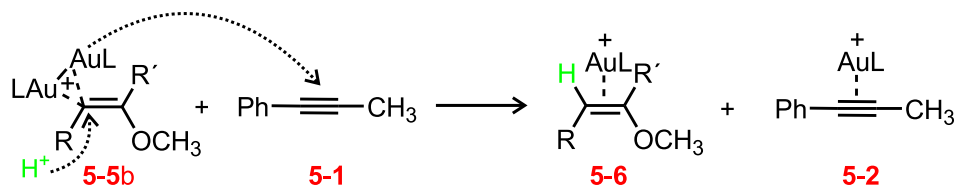
Tabulka 5.2.3: Relativní energie ( $\Delta\Delta H_{\text{MeOH}}^{298\text{K}}$  [kJ.mol<sup>-1</sup>] a  $\Delta\Delta H_{\text{GP}}^{298\text{K}}$  [kJ.mol<sup>-1</sup>])<sup>a</sup> v kJ.mol<sup>-1</sup> intermediátů na povrchu hyperplochy potenciální energie pro zlatem katalyzovanou adici methanolu na 1-fenylpropyn spočítané pomocí metody B3LYP/cc-pVTZ:SP:LanL2TZ.

komplexy	reaktanty/ katalyzátory/ produkty	C1 adice L = PPh <sub>3</sub>	C2 adice L = PPh <sub>3</sub>	C1 adice L = IPr	C2 adice L = IPr
		$\Delta\Delta H_{\text{MeOH}}^{298\text{K}}$ [kJ.mol <sup>-1</sup> ] ( $\Delta\Delta H_{\text{GP}}^{298\text{K}}$ [kJ.mol <sup>-1</sup> ])			
	3x 1-fenylpropyn 2x [(L)Au(CH <sub>3</sub> OH)] <sup>+</sup> 2x CH <sub>3</sub> OH	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)
<b>5-2</b>	2x 1-fenylpropyn [(L)Au(CH <sub>3</sub> OH)] <sup>+</sup> 3x CH <sub>3</sub> OH	3 (-14)	3 (-14)	-4 (-20)	-4 (-20)
<b>5-3</b>	2x 1-fenylpropyn [(L)Au(CH <sub>3</sub> OH)] <sup>+</sup> 2x CH <sub>3</sub> OH	nenalezen	55 (29)	nenalezen	52 (28)
<b>5-4</b>	2x 1-fenylpropyn [(L)Au(CH <sub>3</sub> OH)] <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> OH) <sub>2</sub> H <sup>+</sup>	20 <sup>b</sup> (78) <sup>b</sup> 29 <sup>c</sup> (90) <sup>c</sup>	13 (73)	76 (101)	68 (95)
<b>5-5a</b>	2x 1-fenylpropyn (CH <sub>3</sub> OH) (CH <sub>3</sub> OH) <sub>2</sub> H <sup>+</sup>	58 (69)	50 (62)	110 (84)	92 (70)
<b>5-5b</b>	2x 1-fenylpropyn (CH <sub>3</sub> OH) (CH <sub>3</sub> OH) <sub>2</sub> H <sup>+</sup>	-7 (1)	-32 (-19)	94 (63)	61 (37)
<b>5-6</b>	2x 1-fenylpropyn [(L)Au(CH <sub>3</sub> OH)] <sup>+</sup> 2x CH <sub>3</sub> OH	-76 (-107)	-92 (-117)	-73 (-104)	-91 (-115)
<b>5-6 + 5-2</b>	1-fenylpropyn 3x CH <sub>3</sub> OH	-73 (-121)	-89 (-131)	-76 (-124)	-94 (-135)
	produkt 2x 1-fenylpropyn 2x [(L)Au(CH <sub>3</sub> OH)] <sup>+</sup> CH <sub>3</sub> OH	-75 (-88)	-87 (-95)	-75 (-88)	-87 (-95)
<b>5-2</b>	produkt 1-fenylpropyn [(L)Au(CH <sub>3</sub> OH)] <sup>+</sup> 2x CH <sub>3</sub> OH	-73 (-102)	-85 (-110)	-79 (-108)	-91 (-115)
<b>2x 5-2</b>	produkt 3x CH <sub>3</sub> OH	-70 (-117)	-82 (-124)	-82 (-128)	-95 (-135)

<sup>a</sup> Struktury intermediátů jsem optimalizovala v plynné fázi. Solvatační energie v methanolu jsem počítala pomocí PCM metody.

<sup>b</sup> Tento konformer jsem našla vždy pouze s malou imaginární frekvencí. Použila jsem termální korekci pro entalpii od jiného konformeru toho izomeru.

<sup>c</sup> U druhého možného konformeru, který je výše v energii, byly všechny frekvence pozitivní.

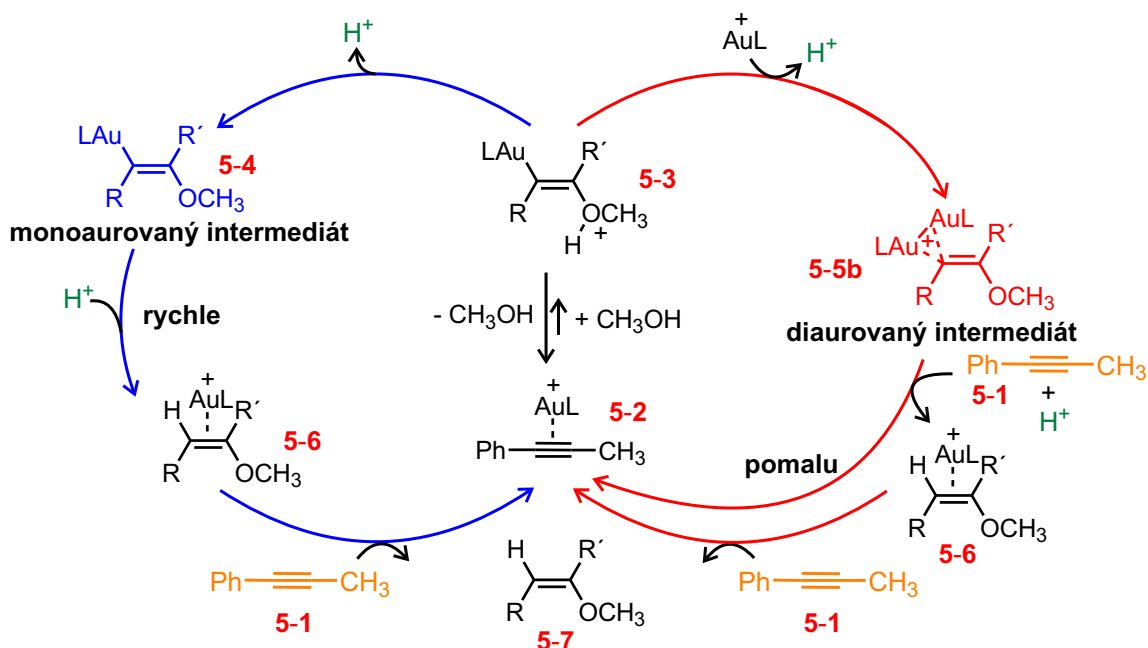


Obrázek 5.3.1: Protodeaurace diaurovaného intermediátu asistovaná reaktantem.

metody zpožděného značení reaktantu jsem zjistila, že v případě diaurovaného komplexu  $[\text{Au}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{PhCCCH}_3, \text{CH}_3\text{O})]^+$  **5-5<sup>PPh<sub>3</sub></sup>** můžu použít aproximaci stacionárního stavu. Díky tomu jsem byla schopna určit rychlostní konstantu  $k_{\text{III}}$ , která určuje s jakou rychlostí dochází k zániku toho komplexu, a také určit poločas života komplexu **5-5<sup>PPh<sub>3</sub></sup>**. Ukázala jsem, že pokud do reakční směsi přidám kyselinu TsOH dojde k urychlení zániku diaurovaného komplexu **5-5<sup>PPh<sub>3</sub></sup>** a zvýšení konstanty  $k_{\text{III}}$  o 50%. V případě výsledků z NMR spektroskopie jsem zjistila, že po přidání kyseliny je první adice methanolu do C1 polohy urychlena o 37% a do C2 polohy urychlena o 50%. Díky této shodě mezi experimenty předpokládám, že rychlost určujícím krokem pro reakci katalyzovanou pomocí  $\text{AuCl}(\text{PPh}_3)$  je právě zánik diaurovaného intermediátu **5-5<sup>PPh<sub>3</sub></sup>**. Diaurovaný komplex může zanikat pomocí protodeaurace. Zjistila jsem, že pokud dojde ke zdvojnásobení koncentrace alkynu v reakční směsi, dochází také k rychlejšímu zániku komplexu **5-5<sup>PPh<sub>3</sub></sup>**. Díky tomu předpokládám, že alkyne hraje aktivní roli při zániku diaurovaných komplexů **5-5<sup>PPh<sub>3</sub></sup>** nejspíše spojením protodeaurace s transmetalací (Obr. 5.3.1).

Dalším argumentem, proč předpokládám, že adice methanolu na 1-fenylpropyn katalyzovaná pomocí  $\text{AuCl}(\text{PPh}_3)$  probíhá přes diaurovaný intermediát **5-5<sup>PPh<sub>3</sub></sup>**, je srovnání s dříve publikovanou analogickou reakcí,<sup>71</sup> kde je adice methanolu katalyzována pomocí  $\text{AuCl}(\text{PMe}_3)$ . Zánik a také vznik diaurovaného komplexu  $[\text{Au}_2(\text{PMe}_3)_2(\text{PhCCCH}_3, \text{CH}_3\text{O})]^+$  stejně jako celková rychlost reakce je u katalýzy pomocí  $\text{AuCl}(\text{PMe}_3)$  rychlejší než pro katalýzu pomocí  $\text{AuCl}(\text{PPh}_3)$ . Pokud bych ale předpokládala alternativní vysvětlení s tím, že pouze dochází k vedlejší rovnovážné reakci mezi monoaurovaným a diaurovaným intermediátem a reakce běží pouze přes monoaurovaný komplex a diaurovaný komplex se tvoří jen jako vedlejší produkt reakce. Poté by musela být reakce katalyzovaná pomocí  $\text{AuCl}(\text{PPh}_3)$  rychlejší než s  $\text{AuCl}(\text{PMe}_3)$ , protože pomalejší tvorba diaurovaného komplexu méně brzdí reakci vedoucí přes monoaurovaný intermediát. Jenomže reakce katalyzovaná  $\text{AuCl}(\text{PPh}_3)$  není rychlejší než reakce katalyzovaná  $\text{AuCl}(\text{PMe}_3)$ , což je pádný argument proto, že reakce katalyzovaná pomocí  $\text{AuCl}(\text{PPh}_3)$  probíhá přes diaurované intermediáty.

Dále jsem prováděla experiment, kde byla adice methanolu katalyzována oběma



Obrázek 5.3.2: Navrhovaný mechanismus adice methanolu na 1-fenylpropyn katalyzované buď  $\text{AuCl(PPh}_3\text{)}$  (červená cesta) nebo  $\text{AuCl(IPr)}$  (modrá cesta).

katalyzátory dohromady, to znamená jak pomocí  $\text{AuCl(PPh}_3\text{)}$  tak i pomocí  $\text{AuCl(IPr)}$ . Pomocí NMR spektroskopie jsem zjistila, že první adice je nejspíše katalyzována převážně pomocí  $\text{AuCl(IPr)}$ . Je to jednak proto, že je reakce rychlejší než reakce katalyzovaná pomocí  $\text{AuCl(PPh}_3\text{)}$ . Dále je selektivita stejná jako reakce katalyzovaná jenom pomocí  $\text{AuCl(IPr)}$ , což znamená, že vzniká více produktu C2 adice. Druhá adice methanolu je nejspíše katalyzovaná hlavně pomocí  $\text{AuCl(PPh}_3\text{)}$ , protože rychlostní konstanty jsou si velmi podobné. Zajímavé je snížení poločasu života komplexu  $[\text{Au}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{PhCCCH}_3, \text{CH}_3\text{O})]^+$  **5-5<sup>PPh3</sup>**, pokud je v reakční směsi přítomen i katalyzátor zlata obsahující karbenový ligand. Nejspíše je to způsobeno tím, že rychleji vzniká produkt reakce a ten podobně jako samotný alkyne může asistovat při protodeauraci diaurovaného komplexu **5-5<sup>PPh3</sup>** (Obr. 5.3.1). Pomocí teoretických výpočtů jsem zjistila, že interakční energie mezi  $[(\text{PPh}_3)\text{Au}]^+$  a produktem C1 adice ( $29 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) nebo produktem C2 adice ( $35 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) je dokonce vyšší než pro alkyne ( $14 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), proto může být krok protodeaurace/transmetalace rychlejší.

Na základě všech experimentálních a teoretických výsledků jsem navrhla mechanismus pro adici methanolu na 1-fenylpropyn (Obr. 5.3.2). Prvním vratným krokem, který je stejný pro oba katalyzátory  $\text{AuCl(PPh}_3\text{)}$  i  $\text{AuCl(IPr)}$ , je endotermní adice methanolu na zlatem aktivovaný alkyne **5-2**, kdy vzniká komplex **5-3**. Dalším krokem je deprotonace. V tom kroku se mechanismus pro oba katalyzátory odlišuje. Předpokládám, že

v případě katalýzy pomocí  $\text{AuCl}(\text{IPr})$  vzniká jednoduchou deprotonací monoaurovaný komplex **5-4**. Kdežto pro reakci katalyzovanou pomocí  $\text{AuCl}(\text{PPh}_3)$  je deprotonace asistovaná koordinací zlatného kationtu a vzniká diaurovaný komplex **5-5b**. Tato reakce je silně exotermní a nejspíše mnohem rychlejší než jednoduchá protonace. To je také důvod proč reakce probíhá přes diaurované komplexy **5-5b**. Nicméně může být potlačena v případě použití katalyzátoru s objemným ligandem jako je IPr. Zánik jak monoaurovaného **5-4** tak i diaurovaného **5-5b** komplexu představuje rychlost určující krok reakce. Předpokládám, že zánik diaurovaného komplexu **5-5b** je asistován reaktantem a probíhá za vzniku aktivovaného komplexu **5-2** a komplexu mezi produktem a zlatným katalyzátorem **5-6**. Je jasné, že protonace neutrálního monoaurovaného intermediátu **5-4** bude probíhat rychleji než asistovaná protonace pozitivně nabitého diaurovaného komplexu **5-5b**. Což vysvětluje, proč je reakce s objemným katalyzátorem jako je  $\text{AuCl}(\text{IPr})$ , kde je potlačen vznik diaurovaného intermediátu **5-5b**, rychlejší než reakce se stericky méně objemnými katalyzátory, kde reakce probíhá přes diaurované intermediáty **5-5b**. Při druhé adici methanolu diaurované komplexy nemohou vznikat, proto je reakce rychlejší s použitím méně bráněného katalyzátoru  $\text{AuCl}(\text{PPh}_3)$ .

## 5.4 Souhrn

Pomocí metody zpožděného značení reaktantu jsem byla schopna určit kinetická data intermediátů v reakční směsi, které jsem sledovala pomocí ESI-MS. Ukázala jsem, že u intermediátů, které jsou ve stacionárním stavu, můžu zkoumat, jaký vliv mají reakční podmínky na poločas života. Studovala jsem vliv přídavku kyseliny, koncentrace katalyzátoru nebo koncentrace reaktantu. Zpožděné značení reaktantu jsem použila při studiu diaurovaných intermediátů **5-5**, které vznikají při adici methanolu na alkyny. Hmotnostně spektrometrickou studii jsem doplnila o výsledky z NMR spektroskopie a teoretických výpočtů.

Ukázala jsem, že v případě zlatných katalyzátorů obsahující fosfinový ligand jsou diaurované intermediáty součástí katalytického cyklu. Prvním endotermním vrátným krokem je adice methanolu na zlatem aktivovaný alkyne. Následuje výměna protonu za zlatný kation. Tato reakce vede k diaurovaným intermediátům **5-5** a představuje hlavní hnací sílu reakce, protože je silně exotermní. Nicméně reakce je zpomalena rozkladem diaurovaných intermediátů, který probíhá pomocí protodeaurace.

Pokud je ale adice methanolu na alkyne katalyzována zlatem nesoucím stericky objemný ligand, jako je například *N*-heterocyklický karben IPr, je reakční cesta přes diaurované intermediáty blokována. Reakce v tomto případě nejspíše hlavně probíhá

přes monoaurované intermediáty **5-4**, které vznikají jednoduchou deprotonací komplexu mezi methanolem a zlatem aktivovaným alkynem **5-3**. Zatímco tato deprotonace je pomalá, celková rychlost reakce je větší, protože protodeaurace monoaurovaného intermediátu **5-4** je snadnější než protodeaurace diaurovaných intermediátů **5-5**.

Výsledky této kapitoly jsou publikovány v článku: 'Reaction Intermediates Kinetics in Solution Investigated by Electrospray Ionization Mass Spectrometry' L. Jašíková, M. Anania, S. Hybelbauerová, J. Roithová; *Journal of the American Chemical Society* 137, 13647 (2015).



# Kapitola 6

## Závěr

Katalýza zlatem představuje hlavní téma mé disertační práce. Jako klíčovou experimentální metodu jsem použila hmotnostní spektrometrii, kterou jsem doplnila o infračervenou multifotonovou disociační spektroskopii nebo nukleární magnetickou rezonanční spektroskopii nebo teoretické výpočty.

Prvním krokem ve většině reakcí katalyzovaných zlatem je tvorba  $\pi$ -komplexů zlata s reaktanty obsahující násobné CC vazby. Protože zde chyběla ucelená studie, kde by se pro stejný zlatný kation porovnávaly substráty obsahující aromatický kruh, terminální nebo vnitřní dvojnou či trojnou CC vazbu, více dvojných vazeb, které jsou buď v konjugaci nebo jsou izolované, mým cílem bylo provést takovou studii. Zjistila jsem, že se zlatný kation váže silněji k vnitřní než k terminální trojné CC vazbě. Slabší interakci než k trojným CC vazbám má k dvojným CC vazbám a nejslaběji se váže k aromatickému kruhu. Ukázala jsem, že při porovnání substrátů obsahujících buď jednu dvojnou CC vazbu nebo dvě konjugované či izolované dvojné CC vazby se zlato váže nejslaběji k dvojné vazbě 1,3-dienů. Tento efekt je způsoben rezonancí, která oslabuje interakci mezi zlatným kationem a substrátem obsahující dvě konjugované dvojné CC vazby. Dalším překvapujícím výsledkem bylo zjištění, že v případě malých systémů se zlatný kation váže silněji k dvojné než trojné CC vazbě. Ukázala jsem, že alkylové substituenty mají zásadní vliv na sílu interakce mezi zlatem a nenasycenými uhlovodíky. Tento výsledek je důležitý, protože ukazuje, že je potřeba si dávat velký pozor, pokud k závěrům používáme modelové studie s malými substráty jako ekvivalent ke skutečným větším reaktantům.

Na předešlou studii jsem navázala výzkumem interakcí mezi zlatným nebo stříbrným kationem a zlatnými acetylidy. Ukázala jsem, že kation zlata stejně jako kation stříbra se váží silněji k zlatným acetylidům než k neaktivované trojné CC vazbě. Stu-

dovala jsem strukturu diaurovaných a smíšených komplexů. Zjistila jsem, že pokud vzniká komplex, který je geminálně diaurovaný, je trojná vazba silně polarizovaná s velkým záporným nábojem na terminálním atomu uhlíku. Tyto komplexy pak budou nejspíše reagovat jako klasické acetylidy. U komplexů tvořící dinukleární  $\sigma, \pi$ -acetylidy zlata, kde se jeden kation zlata váže  $\sigma$  vazbou na trojnou CC vazbu a druhý kation zlata interaguje se stejnou trojnou CC vazbou pomocí  $\pi$ -koordinace, je aktivovaná trojná CC vazba méně polarizovaná. Oba atomy uhlíku trojné CC vazby nesou záporný náboj jak v případě dinukleárních  $\sigma, \pi$ -acetylidů zlata obsahující kation zlata tak i kation stříbra. Tudíž tvorba těchto komplexů vede k deaktivaci studovaných alkynů vůči nukleofilní adici.

Na základě předešlých poznatků jsem studovala mechanismus zlatem katalyzované adice nukleofilů na trojnou CC vazbu. Zjistila jsem, že pomocí hmotnostní spektrometrie spojené s elektrosprejovou ionizací můžu pro intermediáty, které jsou ve stacionárním stavu, určit jejich poločas života. Dále jsem byla schopná zkoumat vliv přídavku kyseliny nebo koncentrace katalyzátoru či reaktantu na získaná kinetická data. Ukázala jsem, že je zásadní rozdíl v mechanismu adice nukleofilů na alkyny, pokud použijeme méně stericky bráněný ligand vázaný ke zlatu nebo stericky objemný ligand. V případě použití méně stericky bráněného ligandu reakce probíhá pomaleji tzv. duálním mechanismem přes diaurované intermediáty, kdy rychlost určujícím krokem je právě rozpad těchto komplexů. Kdežto pokud použijeme katalyzátor obsahující stericky objemný ligand, reakce probíhá rychleji přes monoaurované intermediáty.

Ukázala jsem, že díky kombinaci experimentálních metod v plynné fázi a v roztoku a teoretických výpočtů jsem byla schopná detailně studovat vlastnosti a reaktivitu komplexů obsahujících zlatný kation a nenasycené uhlovodíky, dinukleární komplexy zlata obsahující buď zlatný nebo stříbrný kation nebo mechanismus adice nukleofilů na alkyny katalyzované zlatem.



# Literatura

- [1] S. Gaskell; *Journal of Mass Spectrometry* 32, 1378–1378 (1997).
- [2] P. Kebarle, L. Tang; *Analytical Chemistry* 65, 972A–986A (1993).
- [3] W. Henderson, B. K. Nicholson, L. J. McCaffrey; *Polyhedron* 17, 4291–4313 (1998).
- [4] K. L. Vikse, Z. Ahmadi, J. S. McIndoe; *Coordination Chemistry Reviews* 279, 96–114 (2014).
- [5] D. Schroeder; *Accounts of Chemical Research* 45, 1521–1532 (2012).
- [6] W. Zhu, Y. Yuan, P. Zhou, L. Zeng, H. Wang, L. Tang, B. Guo, B. Chen; *Molecules* 17, 11507–11537 (2012).
- [7] P. Chen; *Angewandte Chemie International Edition* 42, 2832–2847 (2003).
- [8] D. Agrawal, D. Schroeder; *Organometallics* 30, 32–35 (2011).
- [9] D. A. Plattner; *International Journal of Mass Spectrometry* 207, 125–144 (2001).
- [10] J. C. Traeger; *International Journal of Mass Spectrometry* 200, 387–401 (2000).
- [11] C. Adlhart, P. Chen; *Helvetica Chimica Acta* 83, 2192–2196 (2000).
- [12] Y. M. Kim, P. Chen; *International Journal of Mass Spectrometry* 185, 871–881 (1999).
- [13] R. Dietiker, P. Chen; *Angewandte Chemie International Edition* 43, 5513–5516 (2004).
- [14] R. Hartmann, P. Chen; *Angewandte Chemie International Edition* 40, 3581–3585 (2001).

- [15] C. Hinderling, D. A. Plattner, P. Chen; *Angewandte Chemie International Edition In English* 36, 243–244 (1997).
- [16] C. Hinderling, D. Feichtinger, D. A. Plattner, P. Chen; *Journal of the American Chemical Society* 119, 10793–10804 (1997).
- [17] G. Gerdes, P. Chen; *Organometallics* 22, 2217–2225 (2003).
- [18] G. Gerdes, P. Chen; *Organometallics* 23, 3031–3036 (2004).
- [19] G. Gerdes, P. Chen; *Organometallics* 25, 809–811 (2006).
- [20] C. Hinderling, C. Adlhart, P. Chen; *Angewandte Chemie International Edition* 37, 2685–2689 (1998).
- [21] C. Adlhart, C. Hinderling, H. Baumann, P. Chen; *Journal of the American Chemical Society* 122, 8204–8214 (2000).
- [22] C. Adlhart, M. A. O. Volland, P. Hofmann, P. Chen; *Helvetica Chimica Acta* 83, 3306–3311 (2000).
- [23] M. A. O. Volland, C. Adlhart, C. A. Kiener, P. Chen, P. Hofmann; *Chemistry - A European Journal* 7, 4621–4632 (2001).
- [24] C. M. Frech, O. Blacque, H. W. Schmalle, H. Berke, C. Adlhart, P. Chen; *Chemistry - A European Journal* 12, 3325–3338 (2006).
- [25] D. Feichtinger, D. A. Plattner, P. Chen; *Journal of the American Chemical Society* 120, 7125–7126 (1998).
- [26] X. Y. Zhang, P. Chen; *Chemistry - A European Journal* 9, 1852–1859 (2003).
- [27] C. Hinderling, P. Chen; *Angewandte Chemie International Edition* 38, 2253–2256 (1999).
- [28] C. Hinderling, P. Chen; *International Journal of Mass Spectrometry* 195, 377–383 (2000).
- [29] A. A. Sabino, A. H. L. Machado, C. R. D. Correia, M. N. Eberlin; *Angewandte Chemie International Edition* 43, 2514–2518 (2004).
- [30] L. Fiebig, N. Schloerer, H.-G. Schmalz, M. Schaefer; *Chemistry - A European Journal* 20, 4906–4910 (2014).

- [31] L. Fiebig, H.-G. Schmalz, M. Schaefer; *International Journal of Mass Spectrometry* 308, 307–310 (2011).
- [32] F. Julia-Hernandez, A. Arcas, J. Vicente; *Chemistry - A European Journal* 18, 7780–7786 (2012).
- [33] F. F. D. Oliveira, M. R. dos Santos, P. M. Lalli, E. M. Schmidt, P. Bakuzis, A. A. M. Lapis, A. L. Monteiro, M. N. Eberlin, B. A. D. Neto; *Journal of Organic Chemistry* 76, 10140–10147 (2011).
- [34] M. R. dos Santos, R. Coriolano, M. N. Godoi, A. L. Monteiro, H. C. B. de Oliveira, M. N. Eberlin, B. A. D. Neto; *New Journal of Chemistry* 38, 2958–2963 (2014).
- [35] A. Vasseur, D. Harakat, J. Muzart, J. Le Bras; *Journal of Organic Chemistry* 77, 5751–5758 (2012).
- [36] J. Masllorens, I. Gonzalez, A. Roglans; *European Journal of Organic Chemistry* 158–166 (2007).
- [37] X. He, S. Zhang, Y. Guo, H. Wang, G. Lin; *Organometallics* 31, 2945–2948 (2012).
- [38] M. A. Aramendia, F. Lafont, M. Moreno-Manas, R. Pleixats, A. Roglans; *Journal of Organic Chemistry* 64, 3592–3594 (1999).
- [39] D. Agrawal, D. Schroeder, C. M. Frech; *Organometallics* 30, 3579–3587 (2011).
- [40] X. Yan, E. Sokol, X. Li, G. Li, S. Xu, R. G. Cooks; *Angewandte Chemie International Edition* 53, 5931–5935 (2014).
- [41] L. S. Santos, G. B. Rosso, R. A. Pilli, M. N. Eberlin; *Journal of Organic Chemistry* 72, 5809–5812 (2007).
- [42] Y. Gimbert, D. Lesage, A. Milet, F. Fournier, A. E. Greene, J. C. Tabet; *Organic Letters* 5, 4073–4075 (2003).
- [43] M. A. Henderson, J. Luo, A. Oliver, J. S. McIndoe; *Organometallics* 30, 5471–5479 (2011).
- [44] D. Lesage, A. Milet, A. Memboeuf, J. Blu, A. E. Greene, J.-C. Tabet, Y. Gimbert; *Angewandte Chemie International Edition* 53, 1939–1942 (2014).

- [45] D. Harakat, J. Muzart, J. Le Bras; *Rsc Advances* 2, 3094–3099 (2012).
- [46] J. Hyvl, J. Roithova; *Organic Letters* 16, 200–203 (2014).
- [47] A. J. Ingram, D. Solis-Ibarra, R. N. Zare, R. M. Waymouth; *Angewandte Chemie International Edition* 53, 5648–5652 (2014).
- [48] D. Ortiz, M. Blug, X.-F. Le Goff, P. Le Floch, N. Mezailles, P. Maitre; *Organometallics* 31, 5975–5978 (2012).
- [49] J. Hyvl, D. Agrawal, R. Pohl, M. Suri, F. Glorius, D. Schroeder; *Organometallics* 32, 807–816 (2013).
- [50] J. Garcia-Alvarez, J. Diez, J. Gimeno, F. J. Suarez, C. Vincent; *European Journal of Inorganic Chemistry* 5854–5863 (2012).
- [51] H.-J. Chen, I.-J. Hsu, M.-C. Tseng, S.-G. Shyu; *Dalton Transactions* 43, 11410–11417 (2014).
- [52] C. Iacobucci, S. Reale, J.-F. Gal, F. De Angelis; *Angewandte Chemie International Edition* 54, 3065–3068 (2015).
- [53] J. Li, G. N. Khairallah, R. A. J. O’Hair; *Organometallics* 34, 488–493 (2015).
- [54] N. J. Rijs, R. A. J. O’Hair; *Organometallics* 31, 8012–8023 (2012).
- [55] A. Kumar, H. C. Johnson, T. N. Hooper, A. S. Weller, A. G. Algarra, S. A. Macgregor; *Chemical Science* 5, 2546–2553 (2014).
- [56] C. Vicent, M. Viciano, E. Mas-Marza, M. Sanau, E. Peris; *Organometallics* 25, 3713–3720 (2006).
- [57] N. V. Orlov, I. V. Chistyakov, L. L. Khemchyan, V. P. Ananikov, I. P. Beletskaya, Z. A. Starikova; *Journal of Organic Chemistry* 79, 12111–12121 (2014).
- [58] A. Tsybizova, L. Rulisek, D. Schroeder, T. A. Rokob; *Journal of Physical Chemistry A* 117, 1171–1180 (2013).
- [59] M. Parera, A. Dachs, M. Sola, A. Pla-Quintana, A. Roglans; *Chemistry - A European Journal* 18, 13097–13107 (2012).
- [60] H. C. Johnson, R. Torry-Harris, L. Ortega, R. Theron, J. S. McIndoe, A. S. Weller; *Catalysis Science & Technology* 4, 3486–3494 (2014).

- [61] L. Fiebig, J. Kuttner, G. Hilt, M. C. Schwarzer, G. Frenking, H.-G. Schmalz, M. Schaefer; *Journal of Organic Chemistry* 78, 10485–10493 (2013).
- [62] W.-M. Ren, Y.-M. Wang, R. Zhang, J.-Y. Jiang, X.-B. Lu; *Journal of Organic Chemistry* 78, 4801–4810 (2013).
- [63] A. Skriba, J. Schulz, J. Roithova; *Organometallics* 33, 6868–6878 (2014).
- [64] J. Diez, J. Gimeno, A. Lledos, F. J. Suarez, C. Vicent; *Acs Catalysis* 2, 2087–2099 (2012).
- [65] S. Kurzhals, C. Enders, W. H. Binder; *Macromolecules* 46, 597–607 (2013).
- [66] I. Sorribes, G. Wienhoefer, C. Vicent, K. Junge, R. Llusar, M. Beller; *Angewandte Chemie International Edition* 51, 7794–7798 (2012).
- [67] T. K. Trefz, M. A. Henderson, M. Linnolahti, S. Collins, J. S. McIndoe; *Chemistry - A European Journal* 21, 2980–2991 (2015).
- [68] D. Feichtinger, D. A. Plattner; *Chemistry - A European Journal* 7, 591–599 (2001).
- [69] J. Schulz, L. Jasikova, A. Skriba, J. Roithova; *Journal of the American Chemical Society* 136, 11513–11523 (2014).
- [70] J. Roithova, J. Hrusak, D. Schroder, H. Schwarz; *Inorganica Chimica Acta* 358, 4287–4292 (2005).
- [71] J. Roithova, S. Jankova, L. Jasikova, J. Vana, S. Hybelbauerova; *Angewandte Chemie International Edition* 51, 8378–8382 (2012).
- [72] A. Putau, K. Koszinowski; *Organometallics* 29, 6841–6842 (2010).
- [73] A. Putau, H. Brand, K. Koszinowski; *Journal of the American Chemical Society* 134, 613–622 (2012).
- [74] A. Putau, M. Wilken, K. Koszinowski; *Chemistry - A European Journal* 19, 10992–10999 (2013).
- [75] K. L. Vikse, M. P. Woods, J. S. McIndoe; *Organometallics* 29, 6615–6618 (2010).

- [76] L. P. E. Yunker, R. L. Stoddard, J. S. McIndoe; *Journal of Mass Spectrometry* 49, 1–8 (2014).
- [77] Z. Ahmadi, J. S. McIndoe; *Chemical Communications* 49, 11488–11490 (2013).
- [78] Z. Ahmadi, A. G. Oliver, J. S. McIndoe; *Chempluschem* 78, 632–635 (2013).
- [79] P. S. Fier, J. Luo, J. F. Hartwig; *Journal of the American Chemical Society* 135, 2552–2559 (2013).
- [80] J. Luo, A. G. Oliver, J. S. McIndoe; *Dalton Transactions* 42, 11312–11318 (2013).
- [81] K. L. Vikse, Z. Ahmadi, C. C. Manning, D. A. Harrington, J. S. McIndoe; *Angewandte Chemie International Edition* 50, 8304–8306 (2011).
- [82] K. L. Vikse, Z. Ahmadi, J. Luo, N. van der Wal, K. Daze, N. Taylor, J. S. McIndoe; *International Journal of Mass Spectrometry* 323, 8–13 (2012).
- [83] K. Yamaguchi; *Journal of Mass Spectrometry* 38, 473–490 (2003).
- [84] K. Kumazawa, Y. Yamanoi, M. Yoshizawa, T. Kusukawa, M. Fujita; *Angewandte Chemie International Edition* 43, 5936–5940 (2004).
- [85] Y. Ashikari, A. Shimizu, T. Nokami, J.-i. Yoshida; *Journal of the American Chemical Society* 135, 16070–16073 (2013).
- [86] Y. Kou, Y. Nabetani, D. Masui, T. Shimoda, S. Takagi, H. Tachibana, H. Inoue; *Journal of the American Chemical Society* 136, 6021–6030 (2014).
- [87] N. L. S. Yue, M. C. Jennings, R. J. Puddephatt; *Dalton Transactions* 39, 1273–1281 (2010).
- [88] Z. Jing, T. Wei, G. Yinlong, D. Yixiang; *Chinese Journal of Chemistry* 27, 1733–1740 (2009).
- [89] Y. Nagao, S. Miyamoto, M. Miyamoto, H. Takeshige, K. Hayashi, S. Sano, M. Shiro, K. Yamaguchi, Y. Sei; *Journal of the American Chemical Society* 128, 9722–9729 (2006).
- [90] D. Takeuchi, A. Inoue, K. Osakada, M. Kobayashi, K. Yamaguchi; *Organometallics* 25, 4062–4064 (2006).

- [91] L. S. Santos, C. H. Pavam, W. P. Almeida, F. Coelho, M. N. Eberlin; *Angewandte Chemie International Edition* 43, 4330–4333 (2004).
- [92] C. D. F. Milagre, H. M. S. Milagre, L. S. Santos, M. L. A. Lopes, P. J. S. Moran, M. N. Eberlin, J. A. R. Rodrigues; *Journal of Mass Spectrometry* 42, Brazilian Soc Mass Spectrometry (2007).
- [93] C. Marquez, J. O. Metzger; *Chemical Communications* 1539–1541 (2006).
- [94] C. A. Marquez, F. Fabbretti, J. O. Metzger; *Angewandte Chemie International Edition* 46, 6915–6917 (2007).
- [95] A. Tsybizova, M. Remes, J. Vesely, S. Hybelbauerova, J. Roithova; *Journal of Organic Chemistry* 79, 1563–1570 (2014).
- [96] X. Zhang, Y. Guo; *Rapid Communications In Mass Spectrometry* 20, 3477–3480 (2006).
- [97] Z.-J. Wu, S.-W. Luo, J.-W. Xie, X.-Y. Xu, D.-M. Fang, G.-L. Zhang; *Journal of the American Society For Mass Spectrometry* 18, 2074–2080 (2007).
- [98] W. Schrader, P. P. Handayani, C. Burstein, F. Glorius; *Chemical Communications* 716–718 (2007).
- [99] D. Gryko, M. Zimnicka, R. Lipinski; *Journal of Organic Chemistry* 72, 964–970 (2007).
- [100] H. Chen, L. S. Eberlin, M. Nefliu, R. Augusti, R. G. Cooks; *Angewandte Chemie International Edition* 47, 3422–3425 (2008).
- [101] G. Guillena, M. del Carmen Hita, C. Najera, S. F. Viozquez; *Journal of Organic Chemistry* 73, 5933–5943 (2008).
- [102] M. W. Alachraf, P. P. Handayani, M. R. M. Huettl, C. Grondal, D. Enders, W. Schrader; *Organic & Biomolecular Chemistry* 9, 1047–1053 (2011).
- [103] O. V. Maltsev, A. O. Chizhov, S. G. Zlotin; *Chemistry - A European Journal* 17, 6109–6117 (2011).
- [104] M. Yar, S. P. Fritz, P. J. Gates, E. M. McGarrigle, V. K. Aggarwal; *European Journal of Organic Chemistry* 160–166 (2012).

- [105] F. Baechle, J. Duschmale, C. Ebner, A. Pfaltz, H. Wennemers; *Angewandte Chemie International Edition* 52, 12619–12623 (2013).
- [106] W. Li, J. Wang; *Angewandte Chemie International Edition* 53, 14186–14190 (2014).
- [107] R. L. Smith, H. I. Kenttamaa; *Journal of the American Chemical Society* 117, 1393–1396 (1995).
- [108] K. K. Thoen, R. L. Smith, J. J. Nousiainen, E. D. Nelson, H. I. Kenttamaa; *Journal of the American Chemical Society* 118, 8669–8676 (1996).
- [109] H.-Y. Wang, W.-L. Yim, T. Kluener, J. O. Metzger; *Chemistry - A European Journal* 15, 10948–10959 (2009).
- [110] M. B. T. Thuong, C. Catala, C. Colas, C. Schaeffer, A. Van Dorsselaer, A. Mann, A. Wagner; *European Journal of Organic Chemistry* 85–92 (2012).
- [111] D. J. Gorin, B. D. Sherry, F. D. Toste; *Chemical Reviews* 108, 3351–3378 (2008).
- [112] C. Obradors, A. M. Echavarren; *Accounts of Chemical Research* 47, 902–912 (2014).
- [113] W. Yang, A. S. K. Hashmi; *Chemical Society Reviews* 43, 2941–2955 (2014).
- [114] A. Arcadi; *Chemical Reviews* 108, 3266–3325 (2008).
- [115] Z. Li, C. Brouwer, C. He; *Chemical Reviews* 108, 3239–3265 (2008).
- [116] E. Jimenez-Nunez, A. M. Echavarren; *Chemical Reviews* 108, 3326–3350 (2008).
- [117] D. Qian, J. Zhang; *Chemical Society Reviews* 44, 677–698 (2015).
- [118] L. Zhang; *Accounts of Chemical Research* 47, 877–888 (2014).
- [119] A. Marinetti, H. Jullien, A. Voituriez; *Chemical Society Reviews* 41, 4884–4908 (2012).
- [120] B.-L. Lu, L. Dai, M. Shi; *Chemical Society Reviews* 41, 3318–3339 (2012).
- [121] C. Aubert, L. Fensterbank, P. Garcia, M. Malacria, A. Simonneau; *Chemical Reviews* 111, 1954–1993 (2011).



- [122] N. Krause, C. Winter; *Chemical Reviews* 111, 1994–2009 (2011).
- [123] S. P. Nolan; *Accounts of Chemical Research* 44, 91–100 (2011).
- [124] A. Fuerstner; *Chemical Society Reviews* 38, 3208–3221 (2009).
- [125] S. M. Abu Sohel, R.-S. Liu; *Chemical Society Reviews* 38, 2269–2281 (2009).
- [126] A. Corma, A. Leyva-Perez, M. J. Sabater; *Chemical Reviews* 111, 1657–1712 (2011).
- [127] L.-P. Liu, G. B. Hammond; *Chemical Society Reviews* 41, 3129–3139 (2012).
- [128] Z. J. Wang, D. Benitez, E. Tkatchouk, I. Goddard, William A., F. D. Toste; *Journal of the American Chemical Society* 132, 13064–13071 (2010).
- [129] R. L. LaLonde, J. Brenzovich, William E., D. Benitez, E. Tkatchouk, K. Kelley, I. Goddard, William A., F. D. Toste; *Chemical Science* 1, 226–233 (2010).
- [130] C. Obradors, A. M. Echavarren; *Chemical Communications* 50, 16–28 (2014).
- [131] E. Soriano, I. Fernandez; *Chemical Society Reviews* 43, 3041–3105 (2014).
- [132] A. S. K. Hashmi; *Angewandte Chemie International Edition* 49, 5232–5241 (2010).
- [133] R. E. M. Brooner, R. A. Widenhoefer; *Angewandte Chemie International Edition* 52, 11714–11724 (2013).
- [134] P. Perez-Galan, E. Herrero-Gomez, D. T. Hog, N. J. A. Martin, F. Maseras, A. M. Echavarren; *Chemical Science* 2, 141–149 (2011).
- [135] V. Lopez-Carrillo, N. Huguet, A. Mosquera, A. M. Echavarren; *Chemistry - A European Journal* 17, 10972–10978 (2011).
- [136] A. Fedorov, L. Batiste, A. Bach, D. M. Birney, P. Chen; *Journal of the American Chemical Society* 133, 12162–12171 (2011).
- [137] P. de Fremont, N. Marion, S. P. Nolan; *Journal of Organometallic Chemistry* 694, 551–560 (2009).
- [138] D. Zuccaccia, L. Belpassi, F. Tarantelli, A. Macchioni; *Journal of the American Chemical Society* 131, 3170–3171 (2009).

- [139] N. Salvi, L. Belpassi, D. Zuccaccia, F. Tarantelli, A. Macchioni; *Journal of Organometallic Chemistry* 695, 2679–2686 (2010).
- [140] T. J. Brown, M. G. Dickens, R. A. Widenhoefer; *Journal of the American Chemical Society* 131, 6350–6351 (2009).
- [141] G. Ung, G. Bertrand; *Angewandte Chemie International Edition* 52, 11388–11391 (2013).
- [142] R. E. M. Brooner, R. A. Widenhoefer; *Organometallics* 31, 768–771 (2012).
- [143] T. J. Brown, M. G. Dickens, R. A. Widenhoefer; *Chemical Communications* 6451–6453 (2009).
- [144] T. N. Hooper, M. Green, J. E. McGrady, J. R. Patel, C. A. Russell; *Chemical Communications* 3877–3879 (2009).
- [145] N. D. Shapiro, F. D. Toste; *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 105, 2779–2782 (2008).
- [146] R. E. M. Brooner, T. J. Brown, R. A. Widenhoefer; *Chemistry - A European Journal* 19, 8276–8284 (2013).
- [147] Y. Zhu, C. S. Day, A. C. Jones; *Organometallics* 31, 7332–7335 (2012).
- [148] J. A. Akana, K. X. Bhattacharyya, P. Mueller, J. P. Sadighi; *Journal of the American Chemical Society* 129, 7736–7737 (2007).
- [149] S. Fluegge, A. Anoop, R. Goddard, W. Thiel, A. Fuerstner; *Chemistry - A European Journal* 15, 8558–8565 (2009).
- [150] D. Zuccaccia, L. Belpassi, L. Rocchigiani, F. Tarantelli, A. Macchioni; *Inorganic Chemistry* 49, 3080–3082 (2010).
- [151] T. J. Brown, R. A. Widenhoefer; *Journal of Organometallic Chemistry* 696, 1216–1220 (2011).
- [152] M. A. Celik, C. Dash, V. A. K. Adiraju, A. Das, M. Yousufuddin, G. Frenking, H. V. R. Dias; *Inorganic Chemistry* 52, 729–742 (2013).
- [153] T. N. Hooper, M. Green, C. A. Russell; *Chemical Communications* 46, 2313–2315 (2010).

- [154] V. Lavallo, G. D. Frey, S. Kousar, B. Donnadieu, G. Bertrand; *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 104, 13569–13573 (2007).
- [155] T. J. Brown, R. A. Widenhoefer; *Organometallics* 30, 6003–6009 (2011).
- [156] E. Soriano, J. Marco-Contelles; *Computational Mechanisms of Au and Pt Catalyzed Reactions* 302, 1–29 (2011).
- [157] M. S. Nechaev, V. M. Rayon, G. Frenking; *Journal of Physical Chemistry A* 108, 3134–3142 (2004).
- [158] N. Salvi, L. Belpassi, F. Tarantelli; *Chemistry - A European Journal* 16, 7231–7240 (2010).
- [159] M. Garcia-Mota, N. Cabello, F. Maseras, A. M. Echavarren, J. Perez-Ramirez, N. Lopez; *Chemphyschem* 9, 1624–1629 (2008).
- [160] R. E. M. Brooner, R. A. Widenhoefer; *Organometallics* 30, 3182–3193 (2011).
- [161] R. A. Sanguramath, T. N. Hooper, C. P. Butts, M. Green, J. E. McGrady, C. A. Russell; *Angewandte Chemie International Edition* 50, 7592–7595 (2011).
- [162] R. A. Sanguramath, S. K. Patra, M. Green, C. A. Russell; *Chemical Communications* 48, 1060–1062 (2012).
- [163] T. J. Brown, B. D. Robertson, R. A. Widenhoefer; *Journal of Organometallic Chemistry* 758, 25–28 (2014).
- [164] V. Gandon, G. Lemiere, A. Hours, L. Fensterbank, M. Malacria; *Angewandte Chemie International Edition* 47, 7534–7538 (2008).
- [165] T. J. Brown, A. Sugie, M. G. Dickens, R. A. Widenhoefer; *Organometallics* 29, 4207–4209 (2010).
- [166] T. J. Brown, A. Sugie, M. G. D. Leed, R. A. Widenhoefer; *Chemistry - A European Journal* 18, 6959–6971 (2012).
- [167] E. Herrero-Gomez, C. Nieto-Oberhuber, S. Lopez, J. Benet-Buchholz, A. M. Echavarren; *Angewandte Chemie International Edition* 45, 5455–5459 (2006).
- [168] P. H.-Y. Cheong, P. Morganelli, M. R. Luzung, K. N. Houk, F. D. Toste; *Journal of the American Chemical Society* 130, 4517–4526 (2008).

- [169] A. Grirrane, H. Garcia, A. Corma, E. Alvarez; *Acs Catalysis* 1, 1647–1653 (2011).
- [170] A. Simonneau, F. Jaroschik, D. Lesage, M. Karanik, R. Guillot, M. Malacria, J.-C. Tabet, J.-P. Goddard, L. Fensterbank, V. Gandon, Y. Gimbert; *Chemical Science* 2, 2417–2422 (2011).
- [171] A. Grirrane, H. Garcia, A. Corma, E. Alvarez; *Chemistry - A European Journal* 19, 12239–12244 (2013).
- [172] A. N. Nesmeyanov, E. G. Perevalova, K. I. Grandberg, D. A. Lemenovskii, T. V. Baukova, O. B. Afanassova; *Journal of Organometallic Chemistry* 65, 131–144 (1974).
- [173] D. Weber, M. A. Tarselli, M. R. Gagne; *Angewandte Chemie International Edition* 48, 5733–5736 (2009).
- [174] D. Weber, T. D. Jones, L. L. Adduci, M. R. Gagne; *Angewandte Chemie International Edition* 51, 2452–2456 (2012).
- [175] G. Seidel, C. W. Lehmann, A. Fuerstner; *Angewandte Chemie International Edition* 49, 8466–8470 (2010).
- [176] A. Himmelspace, M. Finze, S. Raub; *Angewandte Chemie International Edition* 50, 2628–2631 (2011).
- [177] A. Gomez-Suarez, S. P. Nolan; *Angewandte Chemie International Edition* 51, 8156–8159 (2012).
- [178] A. Gomez-Suarez, S. Dupuy, A. M. Z. Slawin, S. P. Nolan; *Angewandte Chemie International Edition* 52, 938–942 (2013).
- [179] J. E. Heckler, M. Zeller, A. D. Hunter, T. G. Gray; *Angewandte Chemie International Edition* 51, 5924–5928 (2012).
- [180] T. J. Brown, D. Weber, M. R. Gagne, R. A. Widenhoefer; *Journal of the American Chemical Society* 134, 9134–9137 (2012).
- [181] H. Schmidbaur, A. Schier; *Chemical Society Reviews* 41, 370–412 (2012).
- [182] D. Weber, M. R. Gagne; *Chemical Science* 4, 335–338 (2013).

- [183] J. Schulz, E. Shcherbachenko, J. Roithova; *Organometallics* 34, 3979–3987 (2015).
- [184] A. Zhdanko, M. E. Maier; *Organometallics* 32, 2000–2006 (2013).
- [185] A. Zhdanko, M. E. Maier; *Chemistry - A European Journal* 19, 3932–3942 (2013).
- [186] A. Zhdanko, M. E. Maier; *Chemistry - A European Journal* 20, 1918–1930 (2014).
- [187] A. Zhdanko, M. E. Maier; *Acs Catalysis* 5, 5994–6004 (2015).
- [188] A. R. Browne, N. Deligonul, B. L. Anderson, A. L. Rheingold, T. G. Gray; *Chemistry - A European Journal* 20, 17552–17564 (2014).
- [189] K. L. Vikse, A. Zavras, T. H. Thoinas, A. Ariafard, G. N. Khairallah, A. J. Canty, B. F. Yates, R. A. J. O’Hair; *Organometallics* 34, 3255–3263 (2015).
- [190] A. S. K. Hashmi, I. Braun, P. Noesel, J. Schaedlich, M. Wieteck, M. Rudolph, F. Rominger; *Angewandte Chemie International Edition* 51, 4456–4460 (2012).
- [191] A. S. K. Hashmi, I. Braun, M. Rudolph, F. Rominger; *Organometallics* 31, 644–661 (2012).
- [192] A. S. K. Hashmi, M. Wieteck, I. Braun, M. Rudolph, F. Rominger; *Angewandte Chemie International Edition* 51, 10633–10637 (2012).
- [193] A. S. K. Hashmi, T. Lauterbach, P. Noesel, M. H. Vilhelmsen, M. Rudolph, F. Rominger; *Chemistry - A European Journal* 19, 1058–1065 (2013).
- [194] A. S. K. Hashmi; *Accounts of Chemical Research* 47, 864–876 (2014).
- [195] M. M. Hansmann, F. Rominger, A. S. K. Hashmi; *Chemical Science* 4, 1552–1559 (2013).
- [196] M. M. Hansmann, M. Rudolph, F. Rominger, A. S. K. Hashmi; *Angewandte Chemie International Edition* 52, 2593–2598 (2013).
- [197] M. M. Hansmann, S. Tsupova, M. Rudolph, F. Rominger, A. S. K. Hashmi; *Chemistry - A European Journal* 20, 2215–2223 (2014).

- [198] M. H. Larsen, K. N. Houk, A. S. K. Hashmi; *Journal of the American Chemical Society* 137, 10668–10676 (2015).
- [199] C. Yu, B. Chen, T. Zhou, Q. Tian, G. Zhang; *Angewandte Chemie International Edition* 54, 10903–10907 (2015).
- [200] Y. Jiang, Y. Wei, X.-Y. Tang, M. Shi; *Chemistry - A European Journal* 21, 7675–7681 (2015).
- [201] Y. Tokimizu, M. Wieteck, M. Rudolph, S. Oishi, N. Fujii, A. S. K. Hashmi, H. Ohno; *Organic Letters* 17, 604–607 (2015).
- [202] M. Wieteck, Y. Tokimizu, M. Rudolph, F. Rominger, H. Ohno, N. Fujii, A. S. K. Hashmi; *Chemistry - A European Journal* 20, 16331–16336 (2014).
- [203] J. Bucher, T. Wurm, K. S. Nalivela, M. Rudolph, F. Rominger, A. S. K. Hashmi; *Angewandte Chemie International Edition* 53, 3854–3858 (2014).
- [204] M. H. Vilhelmsen, A. S. K. Hashmi; *Chemistry - A European Journal* 20, 1901–1908 (2014).
- [205] K. Graf, P. D. Hindenberg, Y. Tokimizu, S. Naoe, M. Rudolph, F. Rominger, H. Ohno, A. S. K. Hashmi; *Chemcatchem* 6, 199–204 (2014).
- [206] I. Braun, A. M. Asiri, A. S. K. Hashmi; *Acs Catalysis* 3, 1902–1907 (2013).
- [207] Y. Wang, A. Yepremyan, S. Ghorai, R. Todd, D. H. Aue, L. Zhang; *Angewandte Chemie International Edition* 52, 7795–7799 (2013).
- [208] S. Naoe, Y. Suzuki, K. Hirano, Y. Inaba, S. Oishi, N. Fujii, H. Ohno; *Journal of Organic Chemistry* 77, 4907–4916 (2012).
- [209] L. Ye, Y. Wang, D. H. Aue, L. Zhang; *Journal of the American Chemical Society* 134, 31–34 (2012).
- [210] R. Dorel, A. M. Echavarren; *Chemical Reviews* 115, 9028–9072 (2015).
- [211] Y. Fukuda, K. Utimoto; *Journal of Organic Chemistry* 56, 3729–3731 (1991).
- [212] T. Tsuchimoto, T. Joya, E. Shirakawa, Y. Kawakami; *Synlett* 1777–1778 (2000).
- [213] R. Casado, M. Contel, M. Laguna, P. Romero, S. Sanz; *Journal of the American Chemical Society* 125, 11925–11935 (2003).

- [214] S. Sanz, L. A. Jones, F. Mohr, M. Laguna; *Organometallics* 26, 952–957 (2007).
- [215] P. de Fremont, R. Singh, E. D. Stevens, J. L. Petersen, S. P. Nolan; *Organometallics* 26, 1376–1385 (2007).
- [216] J. H. Teles, S. Brode, M. Chabanas; *Angewandte Chemie International Edition* 37, 1415–1418 (1998).
- [217] G. Kovacs, G. Ujaque, A. Lledos; *Journal of the American Chemical Society* 130, 853–864 (2008).
- [218] A. Leyva, A. Corma; *Journal of Organic Chemistry* 74, 2067–2074 (2009).
- [219] N. Marion, R. S. Ramon, S. P. Nolan; *Journal of the American Chemical Society* 131, 448–449 (2009).
- [220] A. Homs, I. Escofet, A. M. Echavarren; *Organic Letters* 15, 5782–5785 (2013).
- [221] D. Wang, R. Cai, S. Sharma, J. Jirak, S. K. Thummanapelli, N. G. Akhmedov, H. Zhang, X. Liu, J. L. Petersen, X. Shi; *Journal of the American Chemical Society* 134, 9012–9019 (2012).
- [222] Z. Lu, J. Han, G. B. Hammond, B. Xu; *Organic Letters* 17, 4534–4537 (2015).
- [223] D. Weber, M. R. Gagne; *Organic Letters* 11, 4962–4965 (2009).
- [224] Y. Oonishi, A. Gomez-Suarez, A. R. Martin, S. P. Nolan; *Angewandte Chemie International Edition* 52, 9767–9771 (2013).
- [225] L. Duchackova, J. Roithova; *Chemistry - A European Journal* 15, 13399–13405 (2009).
- [226] S. Narancic, A. Bach, P. Chen; *Journal of Physical Chemistry A* 111, 7006–7013 (2007).
- [227] L. Duchackova, V. Steinmetz, J. Lemaire, J. Roithova; *Inorganic Chemistry* 49, 8897–8903 (2010).
- [228] D. Schroeder, L. Duchackova, I. Jusinski, M. Eckert-Maksic, J. Heyda, L. Tuma, P. Jungwirth; *Chemical Physics Letters* 490, 14–18 (2010).

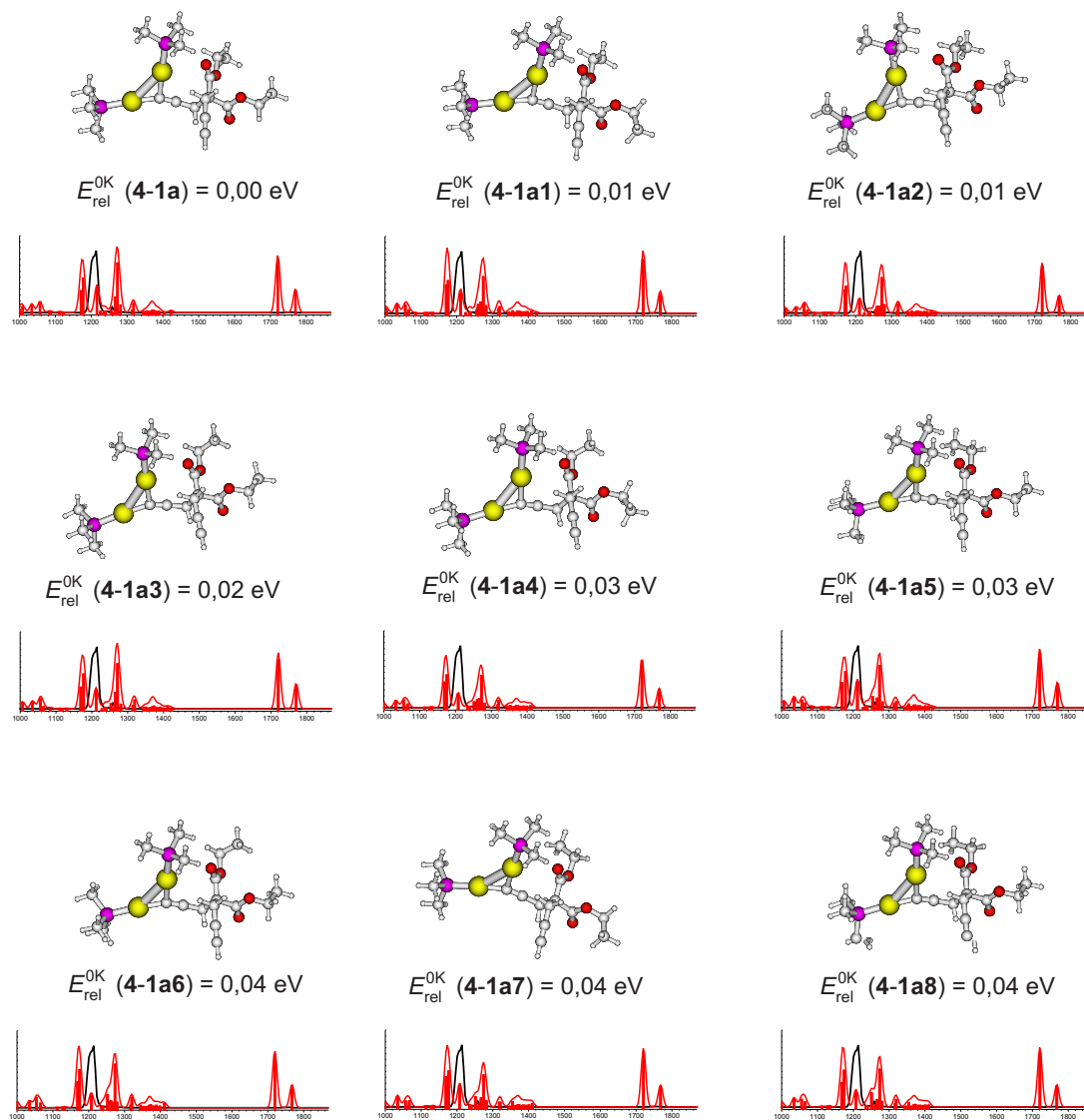
- [229] D. Schroeder, L. Duchackova, J. Tarabek, M. Karwowska, K. J. Fijalkowski, M. Oncak, P. Slavicek; *Journal of the American Chemical Society* 133, 2444–2451 (2011).
- [230] J. M. Ortega, F. Glotin, R. Prazeres; *Infrared Physics & Technology* 49, 133–138 (2006).
- [231] S. H. John Eaton, David Bateman, R. Wehbring; *GNU Octave version 3.8.1 manual: a high-level interactive language for numerical computations*; CreateSpace Independent Publishing Platform (2014); ISBN 1441413006.
- [232] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, . Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox; *Gaussian 09 Revision E.01*; Gaussian Inc. Wallingford CT 2009.
- [233] C. Adamo, V. Barone; *Journal of Chemical Physics* 108, 664–675 (1998).
- [234] J. P. Perdew, K. Burke, Y. Wang; *Physical Review B* 54, 16533–16539 (1996).
- [235] A. D. Becke; *Journal of Chemical Physics* 98, 5648–5652 (1993).
- [236] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch; *Journal of Physical Chemistry* 98, 11623–11627 (1994).
- [237] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg; *Journal of Chemical Physics* 132, 154104 (2010).
- [238] S. Simon, M. Duran, J. J. Dannenberg; *Journal of Chemical Physics* 105, 11024–11031 (1996).



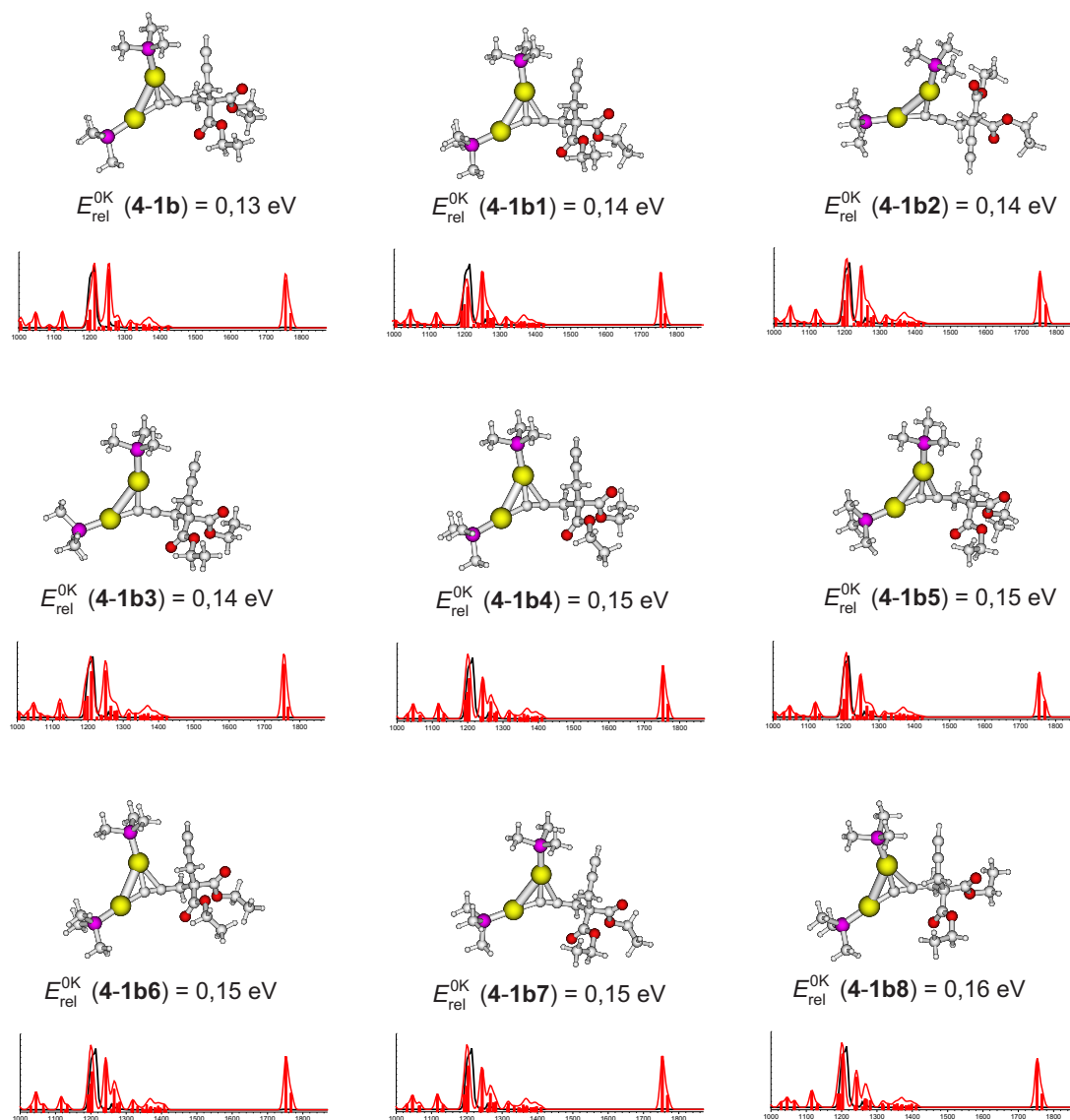
- [239] P. Milko, J. Roithova, D. Schroeder, J. Lemaire, H. Schwarz, M. C. Holthausen; *Chemistry - A European Journal* 14, 4318–4327 (2008).
- [240] R. H. Hertwig, J. Hrusak, D. Schroder, W. Koch, H. Schwarz; *Chemical Physics Letters* 236, 194–200 (1995).
- [241] T. K. Dargel, R. H. Hertwig, W. Koch; *Molecular Physics* 96, 583–591 (1999).
- [242] C. M. Krauter, A. S. K. Hashmi, M. Pernpointner; *Chemcatchem* 2, 1226–1230 (2010).
- [243] M. Pernpointner, A. S. K. Hashmi; *Journal of Chemical Theory and Computation* 5, 2717–2725 (2009).
- [244] N. L. Allinger, J. T. Sprague; *Journal of the American Chemical Society* 94, 5734–5747 (1972).
- [245] N. Nevins, K. S. Chen, N. L. Allinger; *Journal of Computational Chemistry* 17, 669–694 (1996).
- [246] V. S. Mastryukov, K. H. Chen, N. L. Allinger; *Journal of Physical Chemistry A* 105, 8562–8566 (2001).
- [247] F. Schoenebeck, D. H. Ess, G. O. Jones, K. N. Houk; *Journal of the American Chemical Society* 131, 8121–8133 (2009).
- [248] D. Schroder, J. Hrusak, R. H. Hertwig, W. Koch, P. Schwerdtfeger, H. Schwarz; *Organometallics* 14, 312–316 (1995).
- [249] G. Bouchoux, J. Y. Salpin, D. Leblanc; *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* 153, 37–48 (1996).
- [250] J. R. Brown, P. Schwerdtfeger, D. Schroder, H. Schwarz; *Journal of the American Society For Mass Spectrometry* 13, 485–492 (2002).
- [251] H. Mayr; *Angewandte Chemie International Edition In English* 29, 1371–1384 (1990).
- [252] C. Schade, H. Mayr, E. M. Arnett; *Journal of the American Chemical Society* 110, 567–571 (1988).
- [253] C. Sperger, A. Fiksdahl; *Organic Letters* 11, 2449–2452 (2009).

- [254] C. Nieto-Oberhuber, M. R. Munoz, S. Lopez, E. Jemenez-Nunez, C. Nevado, E. Herrero-Gomez, M. Raducan, A. M. Echavarren; *Chemistry - A European Journal* 14, 5096–5096 (2008).
- [255] C. H. M. Amijs, V. Lopez-Carrillo, M. Raducan, P. Perez-Galan, C. Ferrer, A. M. Echavarren; *Journal of Organic Chemistry* 73, 7721–7730 (2008).
- [256] C. J. Shaffer, A. Revesz, D. Schroeder, L. Severa, F. Teply, E.-L. Zins, L. Jasikova, J. Roithova; *Angewandte Chemie International Edition* 51, 10050–10053 (2012).
- [257] Y. Zhao, D. G. Truhlar; *Accounts of Chemical Research* 41, 157–167 (2008).
- [258] C. J. Cramer, D. G. Truhlar; *Physical Chemistry Chemical Physics* 11, 10757–10816 (2009).
- [259] A. P. Scott, L. Radom; *Journal of Physical Chemistry* 100, 16502–16513 (1996).
- [260] A. Skriba, L. Jasikova, J. Roithova; *International Journal of Mass Spectrometry* 330, 226–232 (2012).
- [261] G. N. Khairallah, R. A. J. O’Hair, M. I. Bruce; *Dalton Transactions* 3699–3707 (2006).
- [262] J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi; *Chemical Reviews* 105, 2999–3093 (2005).
- [263] J. J. Fifen, M. Nsangou, Z. Dhaouadi, O. Motapon, N.-E. Jaidane; *Journal of Chemical Theory and Computation* 9, 1173–1181 (2013).

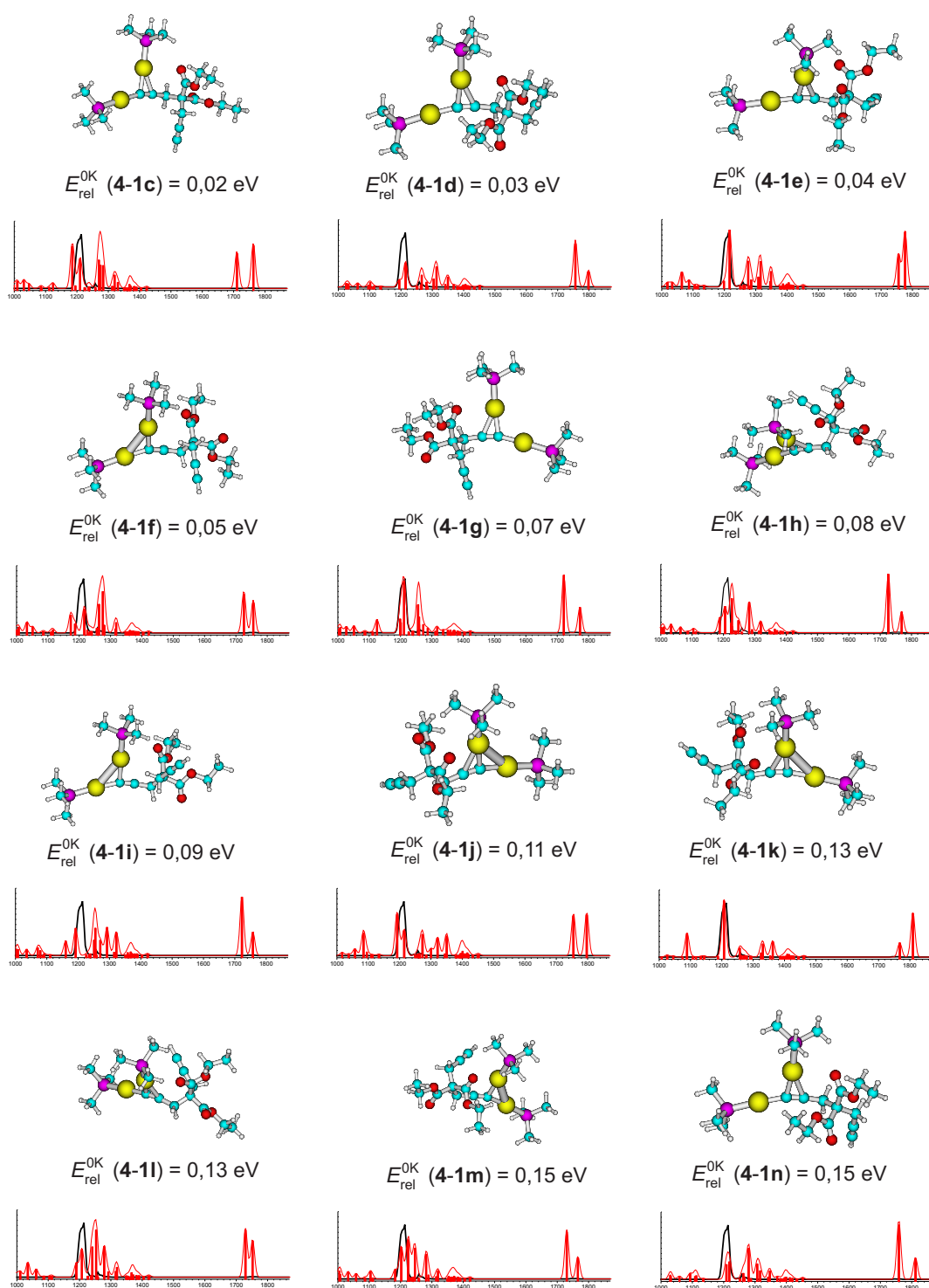
# **Příloha**



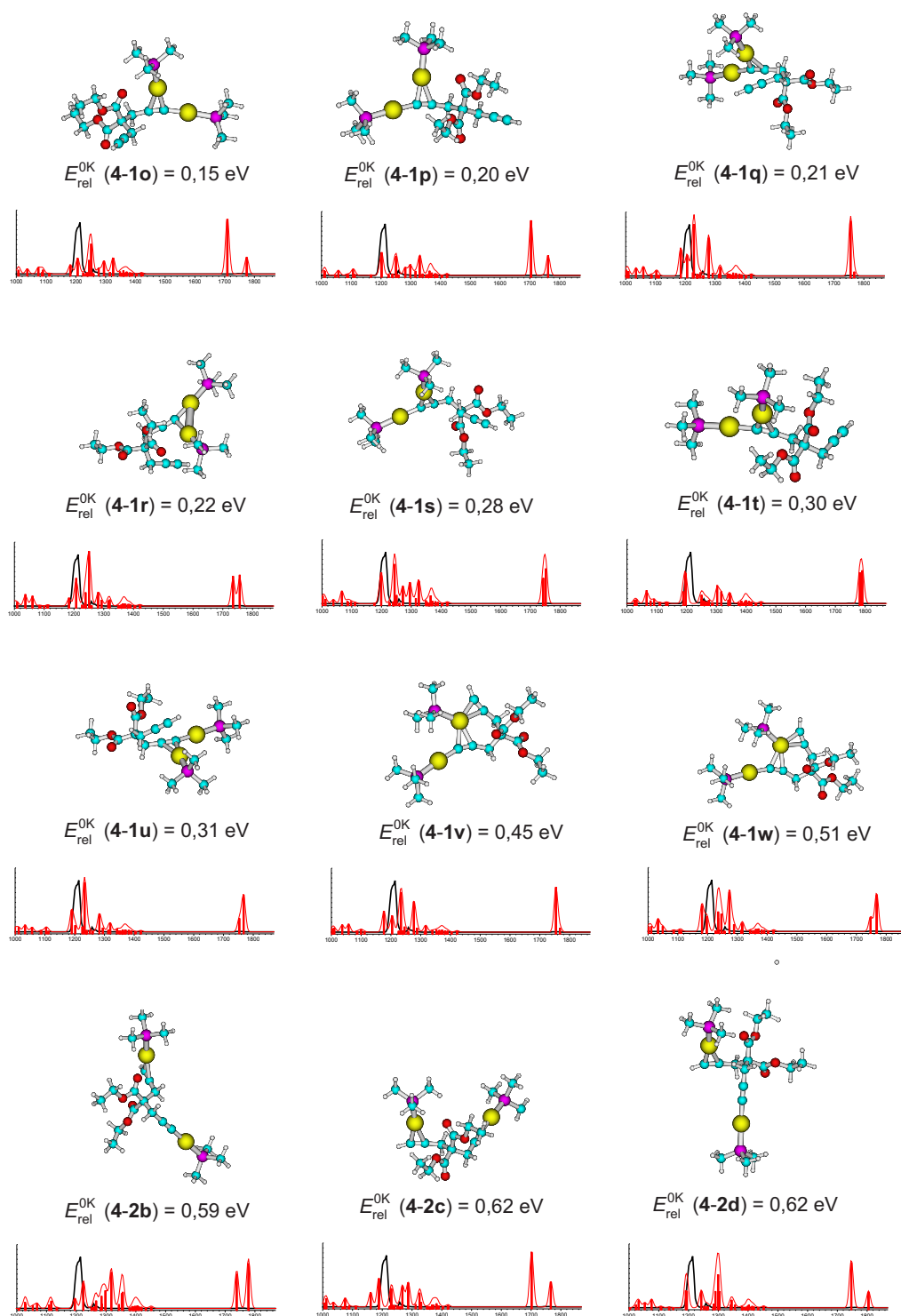
Obrázek 6.0.1: IČMFD spektrum komplexu  $[\text{Au}_2(\text{PMe}_3)_2((\text{diethyl } 2,2\text{-dipropargylmalonát})\text{-H})]^+$  (černé spektrum) a teoretická spektra a struktury konformerů ethylové skupiny izomeru **4-1a** (červená čárová spektra, která jsou doplněna konvolucí s gausovskou funkcí s šířkou v polovině maxima  $16 \text{ cm}^{-1}$ ) spočítané pomocí metody mPW1PW91/cc-pVDZ:LanL2DZ.



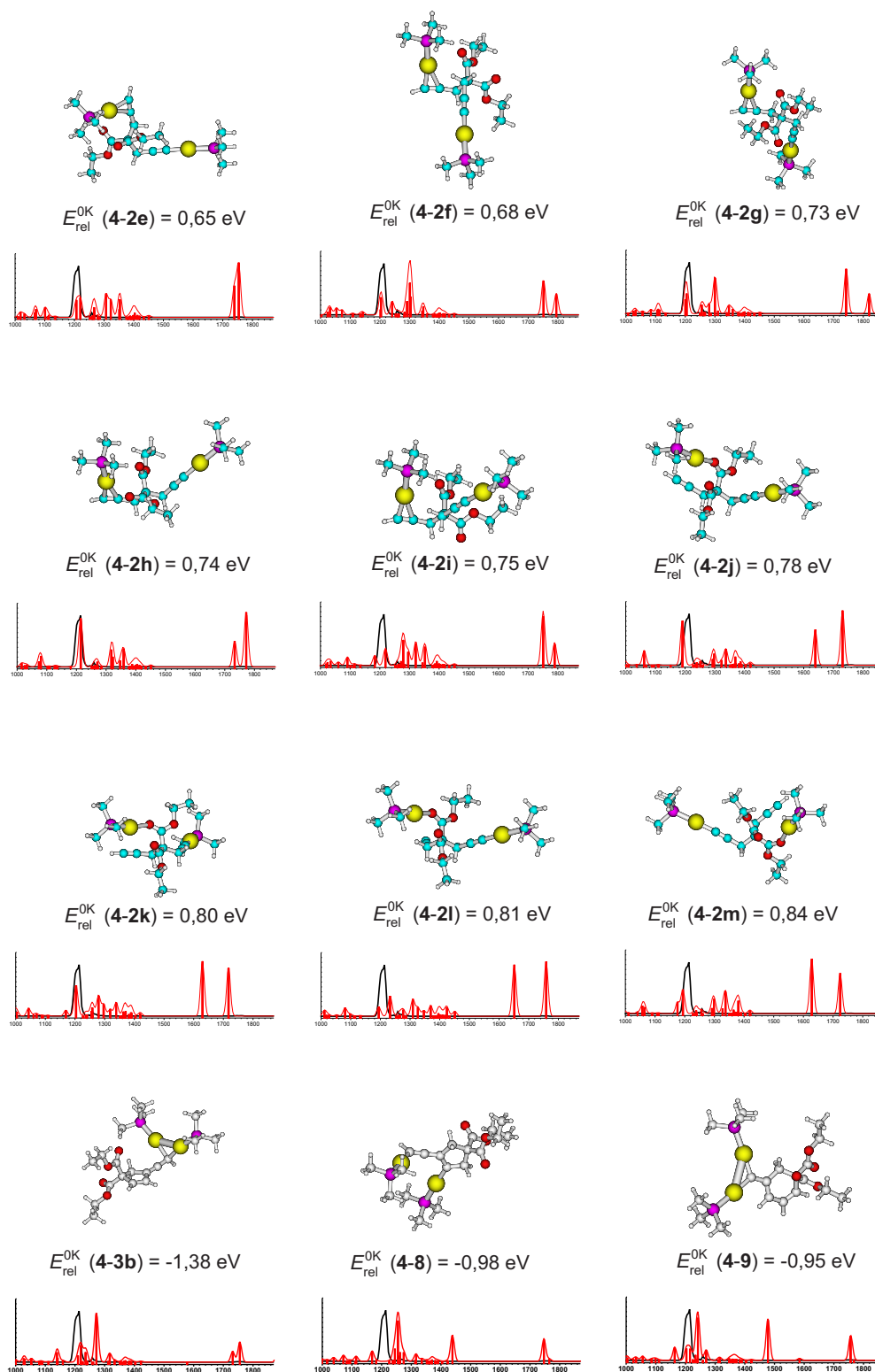
Obrázek 6.0.2: IČMFD spektrum komplexu  $[\text{Au}_2(\text{PMe}_3)_2((\text{diethyl } 2,2\text{-dipropargylmalonát})\text{-H})]^+$  (černé spektrum) a teoretická spektra a struktury konformerů ethylové skupiny izomeru **4-1b** (červená čárová spektra, která jsou doplněna konvolucí s gausovskou funkcí s šířkou v polovině maxima  $16 \text{ cm}^{-1}$ ) spočítané pomocí metody mPW1PW91/cc-pVDZ:LanL2DZ.



Obrázek 6.0.3: IČMFD (černé) spektrum a teoretická spektra (červená čárová spektra, která jsou doplněna konvolucí s gausovskou funkcí s šířkou v polovině maxima  $16 \text{ cm}^{-1}$ ) a struktury různých izomerů komplexu  $[\text{Au}_2(\text{PMe}_3)_2((\text{diethyl } 2,2\text{-dipropargylmalonát})\text{-H})]^+$  spočítané pomocí metody mPW1PW91/cc-pVDZ:LanL2DZ.

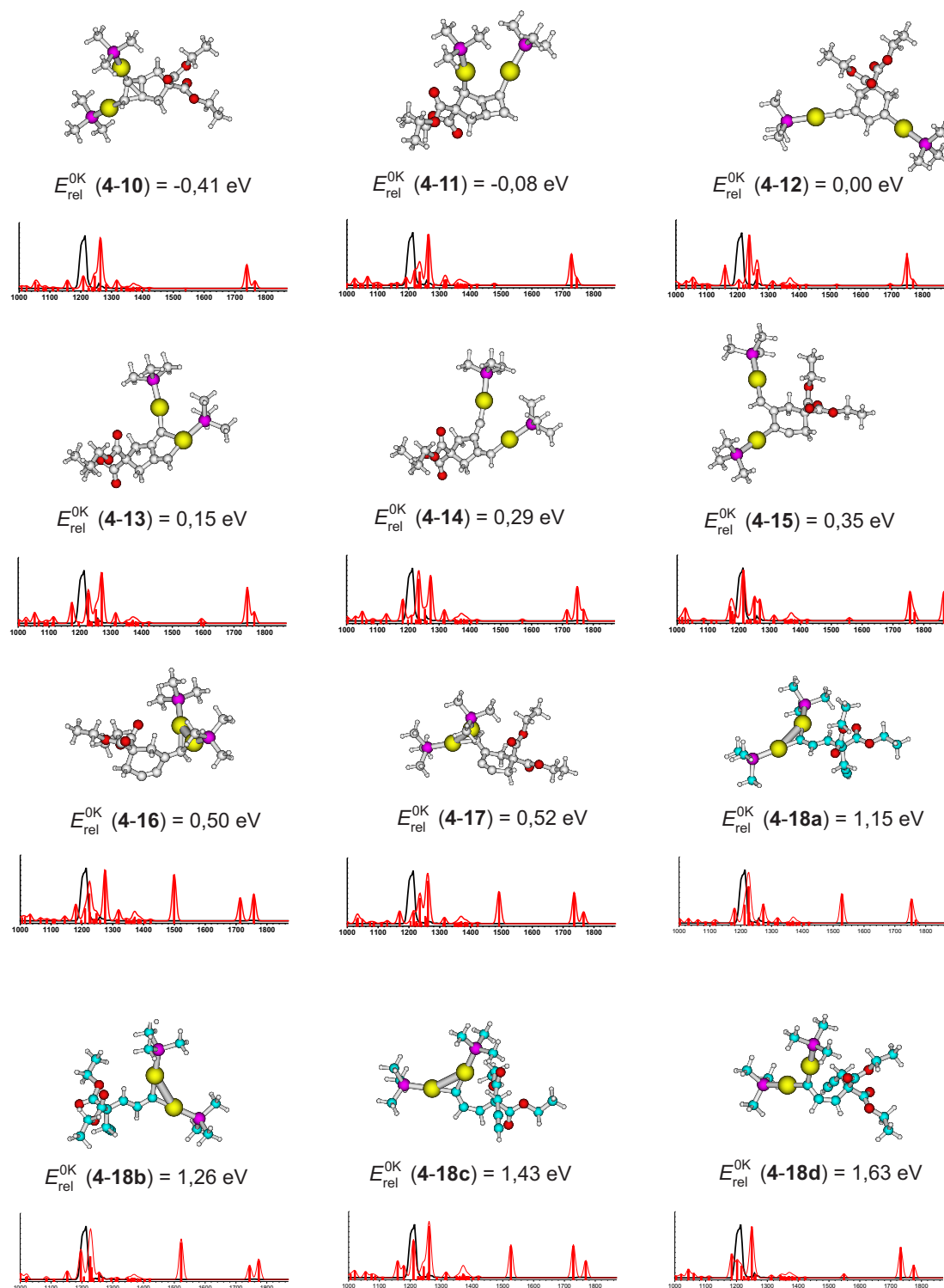


Obrázek 6.0.4: IČMFD (černé) spektrum a teoretická spektra (červená čárová spektra, která jsou doplněna konvolucí s gausovskou funkcí s šířkou v polovině maxima  $16 \text{ cm}^{-1}$ ) a struktury různých izomerů komplexu  $[\text{Au}_2(\text{PMe}_3)_2((\text{diethyl } 2,2\text{-dipropargylmalonát})\text{-H})]^+$  spočítané pomocí metody mPW1PW91/cc-pVDZ:LANL2DZ.

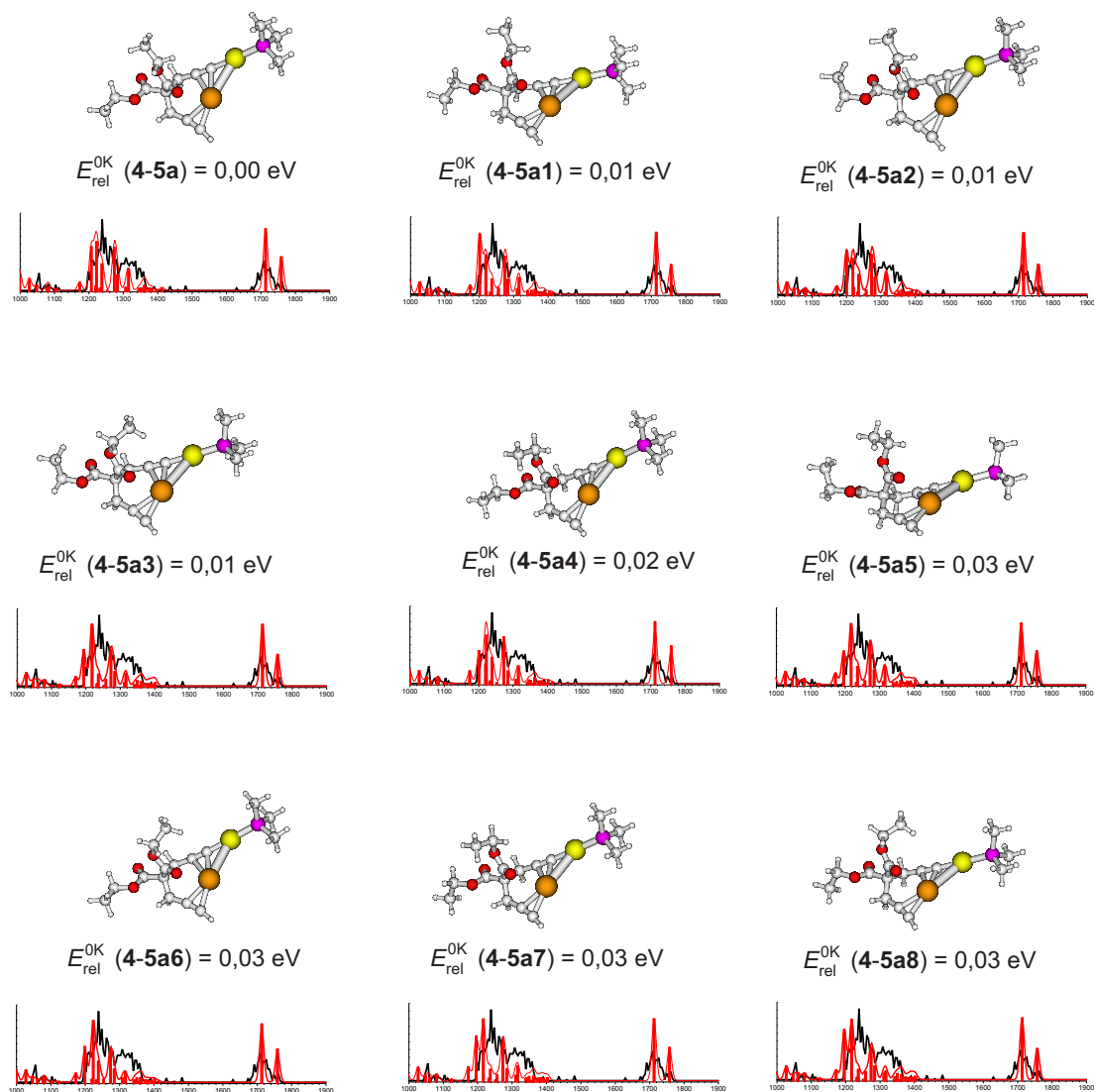


Obrázek 6.0.5: ICMFD (černé) spektrum a teoretická spektra (červená čárová spektra, která jsou doplněna konvolucí s gausovskou funkcí s šířkou v polovině maxima  $16 \text{ cm}^{-1}$ ) a struktury různých izomerů komplexu  $[\text{Au}_2(\text{PMe}_3)_2((\text{diethyl } 2,2\text{-dipropargylmalonát})\text{-H})]^+$  spočítané pomocí metody mPW1PW91/cc-pVDZ:LanL2DZ.

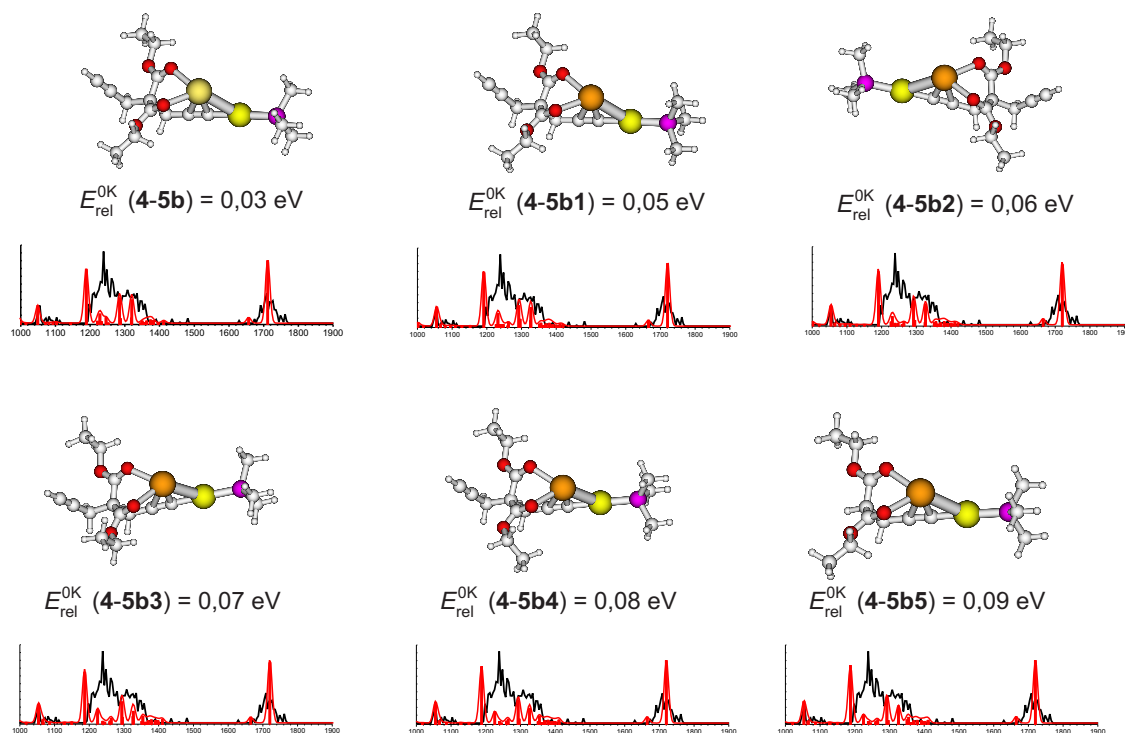




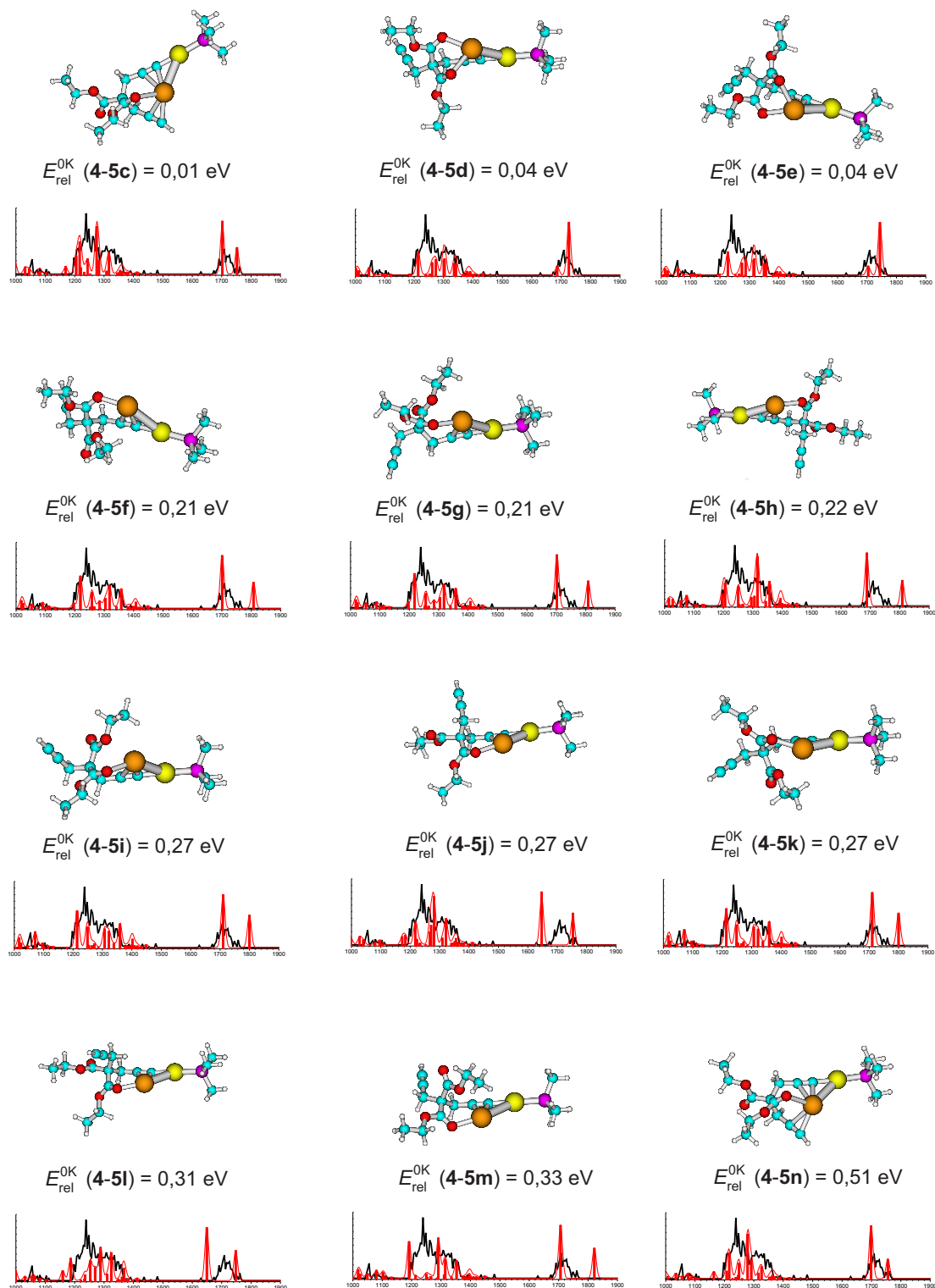
Obrázek 6.0.6: IČMFD (černé) spektrum a teoretická spektra (červená čárová spektra, která jsou doplněna konvolucí s gausovskou funkcí s šířkou v polovině maxima  $16 \text{ cm}^{-1}$ ) a struktury různých izomerů komplexu  $[\text{Au}_2(\text{PMe}_3)_2(((\text{diethyl } 2,2\text{-dipropargylmalonate})\text{-H})^+]$  spočítané pomocí metody mPW1PW91/cc-pVDZ:LanL2DZ.



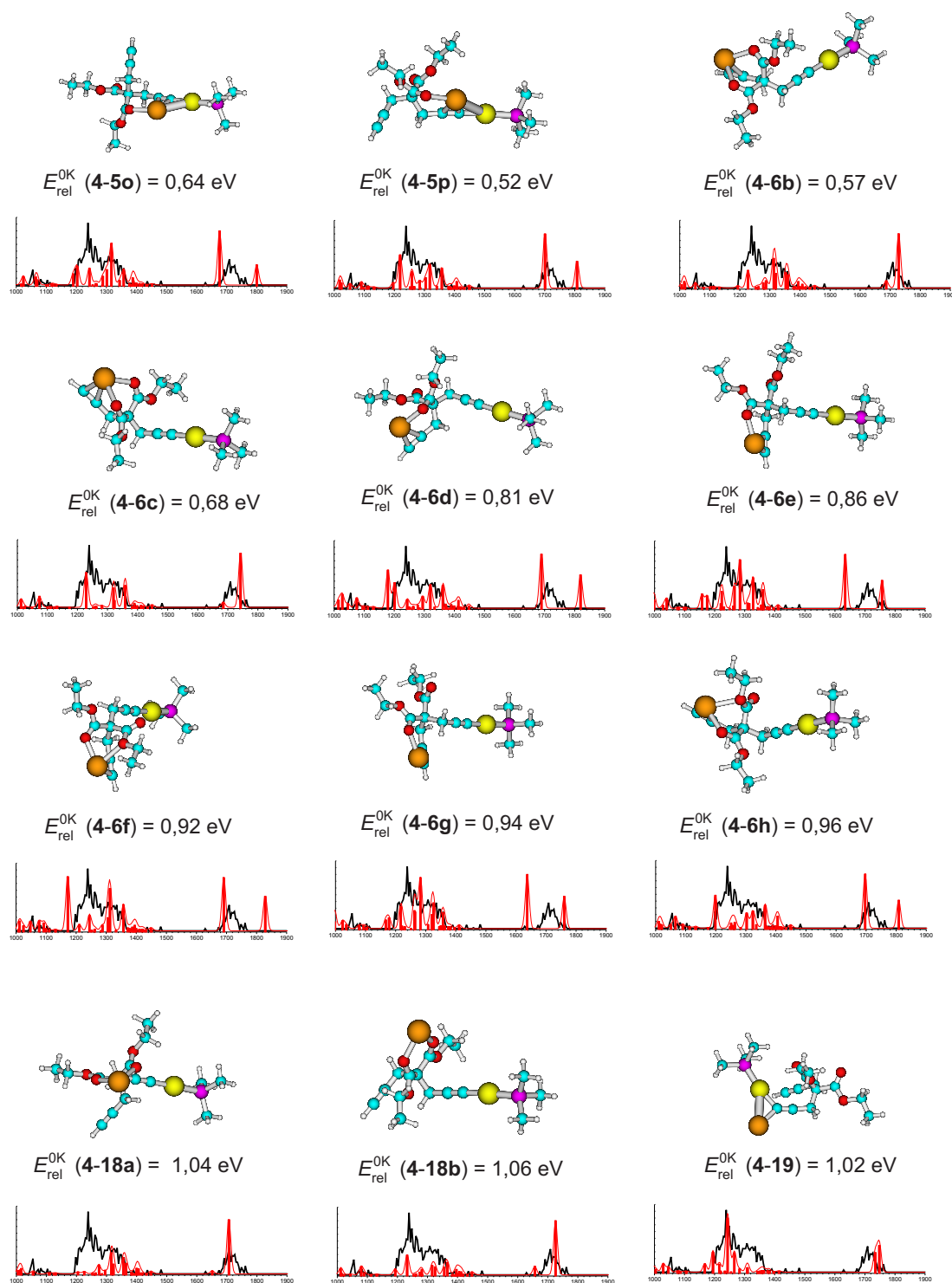
Obrázek 6.0.7: IČMFD spektrum komplexu  $[\text{AuAg}(\text{PMe}_3)((\text{diethyl } 2,2\text{-dipropargylmalonát})\text{-H})]^+$  (černé spektrum) a teoretická spektra a struktury konformerů ethylové skupiny izomeru **4-5a** (červená čárová spektra, která jsou doplněna konvolucí s gausovskou funkcí s šířkou v polovině maxima  $16 \text{ cm}^{-1}$ ) spočítané pomocí metody mPW1PW91/cc-pVDZ:LanL2DZ.



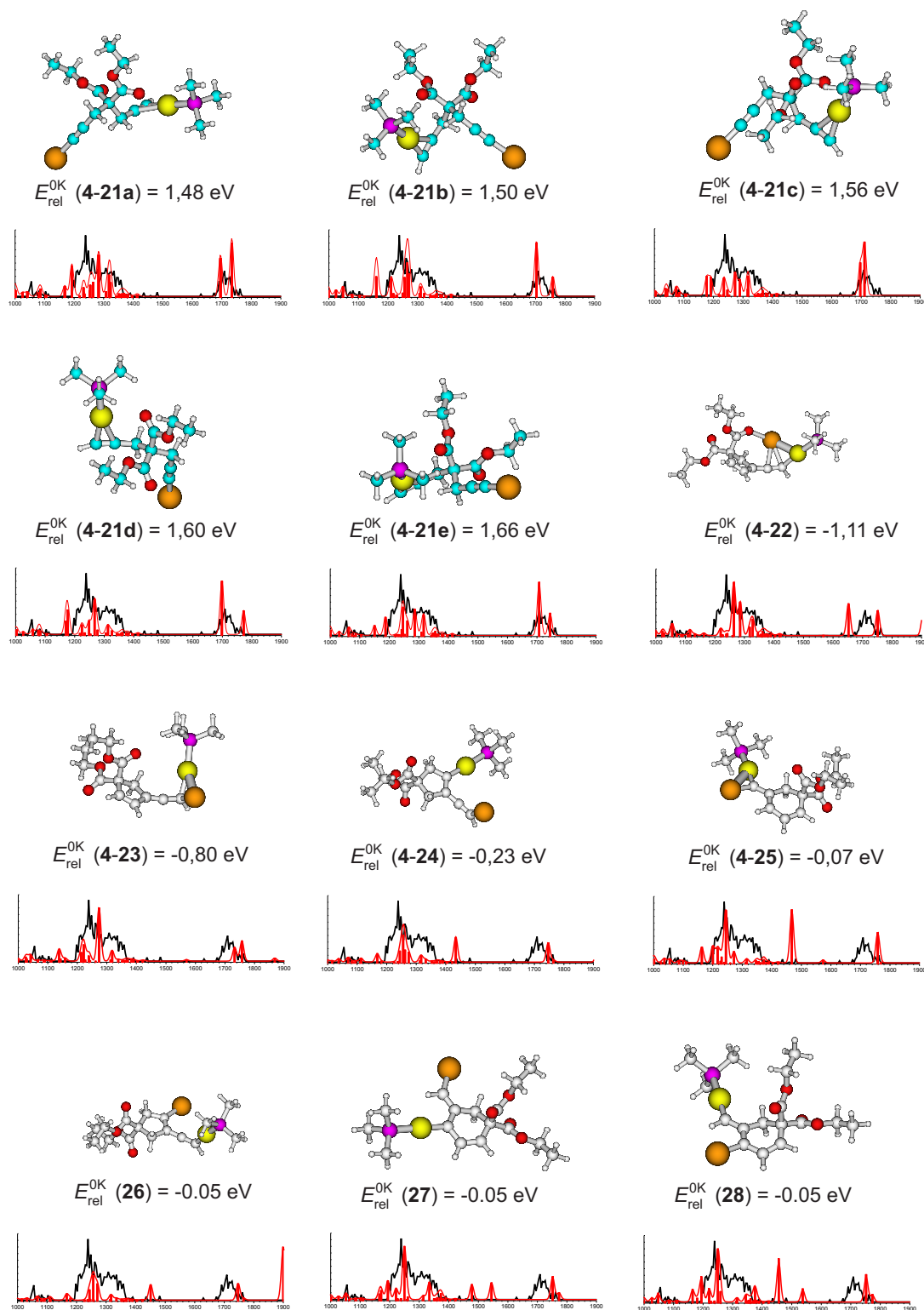
Obrázek 6.0.8: IČMFD spektrum komplexu  $[\text{AuAg}(\text{PMe}_3)((\text{diethyl } 2,2\text{-dipropargylmalonát})\text{-H})]^+$  (černé spektrum) a teoretická spektra a struktury konformerů ethylové skupiny izomeru **4-5b** (červená čárová spektra, která jsou doplněna konvolucí s gausovskou funkcí s šířkou v polovině maxima  $16 \text{ cm}^{-1}$ ) spočítané pomocí metody mPW1PW91/cc-pVDZ:LanL2DZ.



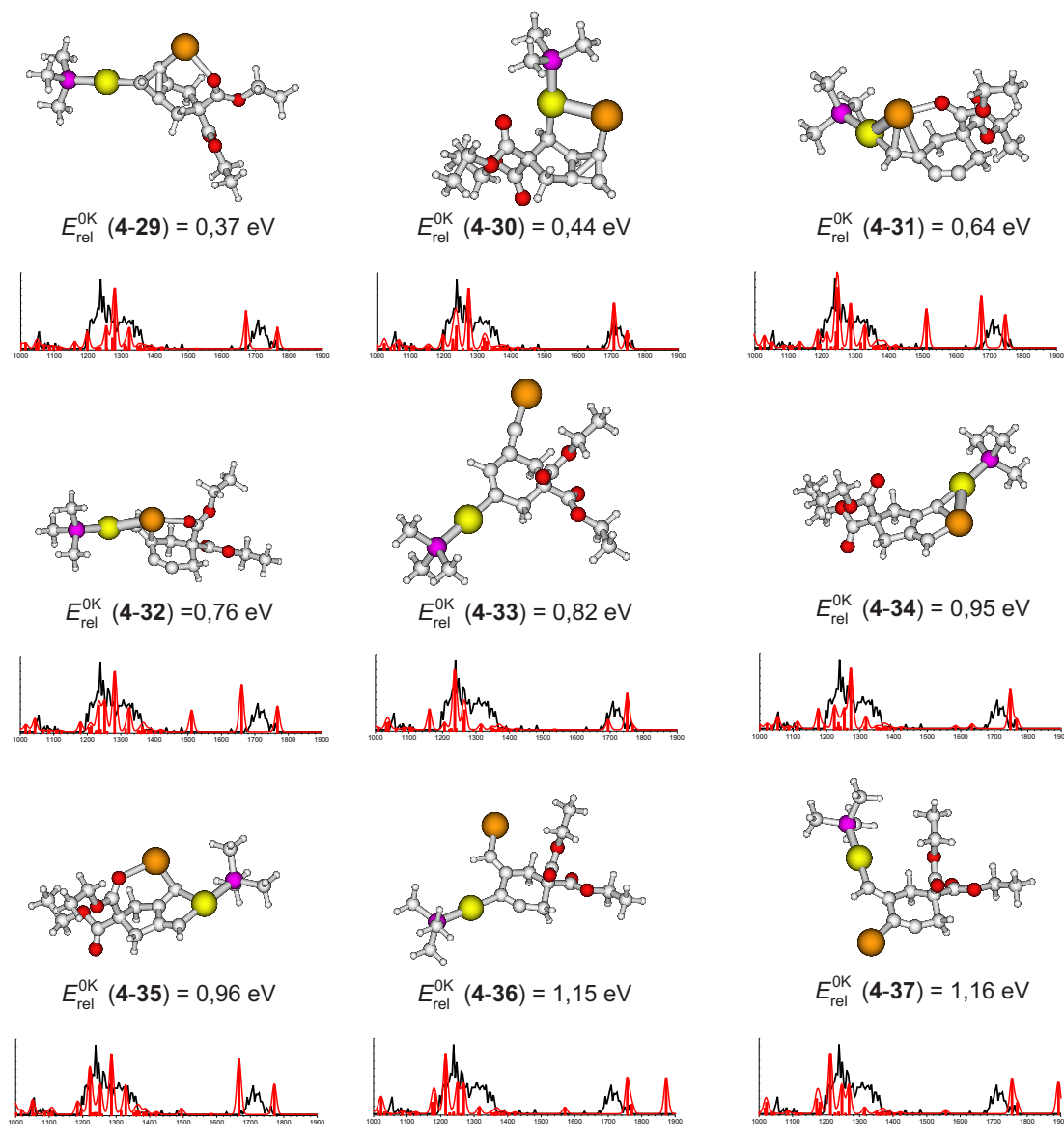
Obrázek 6.0.9: IČMFD (černé) spektrum a teoretická spektra (červená čárová spektra, která jsou doplněna konvolucí s gausovskou funkcí s šířkou v polovině maxima  $16 \text{ cm}^{-1}$ ) a struktury různých izomerů komplexu  $[\text{AuAg}(\text{PMe}_3)((\text{diethyl } 2,2\text{-dipropargylmalonát})\text{-H})]^+$  spočítané pomocí metody mPW1PW91/cc-pVDZ:LanL2DZ.



Obrázek 6.0.10: IČMFD (černé) spektrum a teoretická spektra (červená čárová spektra, která jsou doplněna konvolucí s gausovskou funkcí s šířkou v polovině maxima  $16 \text{ cm}^{-1}$ ) a struktury různých izomerů komplexu  $[\text{AuAg}(\text{PMe}_3)((\text{diethyl } 2,2\text{-dipropargylmalonát})\text{-H})]^+$  spočítané pomocí metody mPW1PW91/cc-pVDZ:LanL2DZ.



Obrázek 6.0.11: IČMFD (černé) spektrum a teoretická spektra (červená čárová spektra, která jsou doplněna konvolucí s gausovskou funkcí s šířkou v polovině maxima  $16 \text{ cm}^{-1}$ ) a struktury různých izomerů komplexu  $[\text{AuAg}(\text{PMe}_3)((\text{diethyl } 2,2\text{-dipropargylmalonát})\text{-H})]^+$  spočítané pomocí metody mPW1PW91/cc-pVDZ:LanL2DZ.



Obrázek 6.0.12: IČMFD (černé) spektrum a teoretická spektra (červená čárová spektra, která jsou doplněna konvolucí s gausovskou funkcí s šířkou v polovině maxima  $16 \text{ cm}^{-1}$ ) a struktury různých izomerů komplexu  $[\text{AuAg}(\text{PMe}_3)((\text{diethyl } 2,2\text{-dipropargylmalonát})\text{-H})]^+$  spočítané pomocí metody mPW1PW91/cc-pVDZ:LanL2DZ.